<36635370070010

[illegible]

M. V. Regnault's
Schule der Chemie.

[ictor]

M. V. Regnault's

Mitglied der Academie der Wissenschaften ꝛc.

Schule der Chemie.

Nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft

für

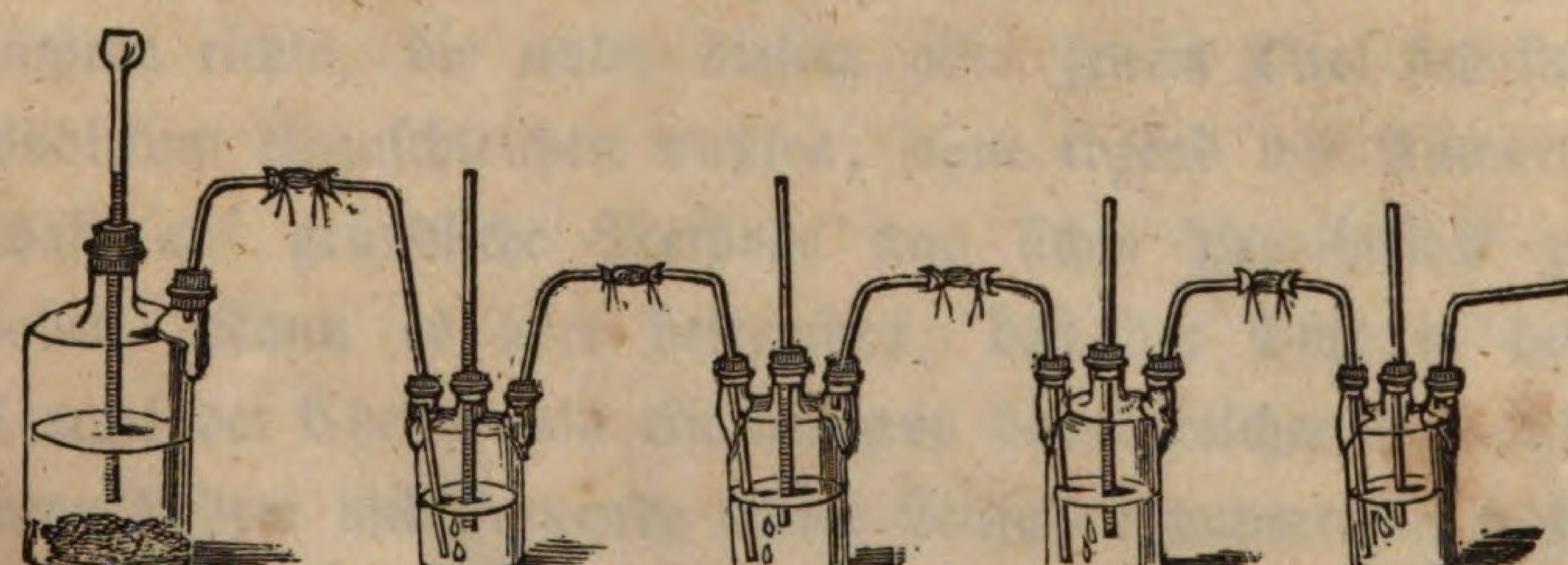
Universitäten, Academien, Gymnasien, Real- und Gewerbschulen, Handel- und Ackerbaulehranstalten, sowie zur Selbstbelehrung.

In Bearbeitung

von

Dr. C. H. Th. Kerndt,

Berg- und Hütteningenieur; Docent der Chemie und Technologie an der Universität; Secretär des Kunst- und Gewerbevereins zu Leipzig ꝛc.



Mit 140 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Leipzig,

Verlag von Otto Spamer.

1851.

Vorwort.

Mit lebhafter Freude übergebe ich den Lehrern, Jüngern und Freunden der Naturwissenschaften **Regnault's Premiers Éléments de Chimie** in meiner deutschen Bearbeitung, selbst wenn ich nicht glücklich genug gewesen wäre, in allem Wesentlichen das Rechte getroffen zu haben.

Meine Freude, zur Verbreitung des vorliegenden, auf den Grundpfeilern der Logik und Naturgemäßheit basirenden Elementar-Lehrbuchs des gefeierten Regnault, das Meinige beizutragen, steigert sich um so mehr, wenn ich meinen Blick auf jenes trostlose Aggregat von chemischen Schulbüchern richte, die unter diesem oder jenem Titel sich ins Publikum einzuschleichen wußten, ohne irgend wie Anwartschaft auf gründliche Methode und ächte Popularität zu haben. Kann es aber befremden, daß der Pfad in den Tempel der Chemie als ein überaus dornenreicher erscheint, wenn Lehrer und Lernende einem Leitfaden anvertraut sind, in welchem Akroamatisches mit Erotematischem chaotisch vermengt ist, und ohne alle Consequenz bald die heuristische, bald eine andere Lehrmethode in Anwendung gebracht wird.

Regnault's Schule der Chemie ist frei von jenen planlosen Einfällen des Apotheker-Chemismus, der so häufig aus unsern chemischen Elementar-Lehrbüchern herausriecht, in welchen der Theelöffel und das Medicinglas bei

Beschreibung der Experimente womöglich niemals vergessen wurde; sie ist frei von jener Receptirwuth, welche sich abmüht, an die Entwickelung eines jeden Naturgesetzes, an die Betrachtung einer jeden wissenschaftlichen Analogie irgend eine vermeintlich unübertreffliche Vorschrift zu dieser oder jener technisch-chemischen Operation anzuhängen, wodurch der Autor, im naiven Zutrauen zu sich selbst, den Stempel buntschillernder Charlatanerie sich auf die Stirn drückt und der Sinn des Lernenden für ernstes, wissenschaftliches Vorwärtsschreiten leider so wesentlich beeinträchtigt wird.

Schon die bereits erwähnten, mit aller Prägnanz hervortretenden Vorzüge des vorliegenden Lehrbuches vor einer Vielzahl deutscher, sogenannter Schulen der Chemie waren sattsam hinreichend, mich zu der Uebertragung und Bearbeitung desselben zu bestimmen. Ich glaube erwarten zu dürfen, daß auch die deutsche Ausgabe, ähnlich wie das französische Original und dessen italienische Bearbeitung durch Masserotti vielfache Wanderungen durch die Hände der Chemiker und Freunde der Naturwissenschaften machen wird und zweifle nicht, daß ihrer trefflichen Ausstattung Seitens des Verlegers bei äußerst billiger Preisstellung die verdiente Anerkennung zu Theil werden wird.

Die wenigen nicht berichtigten Setzersünden welche der kundige Leser finden und selbst verbessern wird, wolle man mit der Entfernung des Druckers vom Wohnort des Verfassers geneigtest entschuldigen.

Leipzig, den 1. Mai 1851.

Dr. Kerndt.

M. V. Regnault's Schule der Chemie.

Einleitung.

§. 1. Anfängern eine kurze und leicht verständliche Begriffsbestimmung der Wissenschaft, deren Studium sie sich widmen, geben zu wollen, gehört immer zu den schwierigsten Aufgaben; eine strenge Definition erfordert in den meisten Fällen Bekanntschaft mit einer größeren oder geringeren Anzahl von Thatsachen, mit denen es die betreffende Wissenschaft zu thun hat. Deshalb wollen zunächst auch wir einige Erscheinungen aus dem Gebiete der Chemie zum Verständniß bringen und mehrerlei Beispiele von Vorgängen in Erwägung ziehen, die uns häufig begegnen oder leicht hervorgerufen werden können.

Wenn man die verschiedenen Naturkörper mit einander in Berührung bringt, so bietet sich Gelegenheit zur Beobachtung der verschiedenartigsten Erscheinungen: einige derselben sind das Resultat vorübergehender Eigenschaften, welche die Körper ohne Veränderung ihres äußeren physikalischen Ansehens und ihres Gewichts erlangen; andere hingegen entspringen aus tiefer eingreifenden Veränderungen, welche sofort im Innern der Körper ihre Thätigkeit entwickeln und neue Körper hervorrufen, die in ihrem Aeußeren und ihren Eigenschaften von den ursprünglichen wesentlich verschieden sind. Erscheinungen ersterer Art gehören hauptsächlich in das Gebiet der Physik; einige Beispiele mögen

dies erläutern: Ein Glasstab, eine Siegellackstange, ein Stück Schwefel wird durch Reiben mit Tuch elektrisch und erlangt die Eigenschaft, leichte Körperchen, wie kleine Papierschnitzel oder Stückchen vom Bart einer Feder auf kurze Zeit anzuziehen. Ein Eisenstab, in unmittelbare Nähe oder directe Berührung eines Magneten gebracht, erlangt dem Magnet ähnliche Eigenschaften und zieht leichtere Gegenstände von Eisen an; diese Eigenschaft verschwindet, sobald der Eisenstab aus der Nachbarschaft des Magnets entfernt wird. Ein Stahlstück, mit einem Magnet gestrichen, wird selbst magnetisch, und zieht, selbst nachdem der Magnet, welcher ihm diese Eigenschaft mittheilte, nicht mehr gegenwärtig ist, eiserne Gegenstände an. Unter den erwähnten Umständen hatten die genannten Körper neue mehr oder weniger beständige Eigenschaften erlangt, ohne eine Veränderung ihres eigenthümlichen spezifischen Charakters zu erleiden.

Wenn man Kupferfeilspähne innig mit Schwefel mengt, ruft man keine besondere Erscheinung hervor; die Theilchen beider Körper bleiben mechanisch gemengt, und mag auch der Grad ihrer Feinheit noch so groß sein, man wird immer mit Hülfe des Mikroskops die Einen von den Andern unterscheiden können. Erhitzt man jedoch dieses Gemenge in einem kleinen Glasballon, so zeigt sich sehr bald eine eigenthümliche Erscheinung; die Masse wird weißglühend, der überschüssige Schwefel verdampft, und untersucht man hierauf das Ganze unter dem Mikroskop, so kann man nicht mehr Schwefeltheilchen von Kupfertheilchen unterscheiden, selbst wenn man die Masse in ein kaum fühlbares Pulver verwandelte. Schwefel und Kupfer haben sich innig vereinigt, und zwar in gewissem constanten Verhältnisse; sie sind chemisch mit einander verbunden, und das Resultat dieser Verbindung ist ein neuer Körper, Schwefelkupfer, der in seinem äußern Ansehen und seinen spezifischen Charakteren vom Kupfer und vom Schwefel, denen er seine Entstehung verdankt, wesentlich verschieden ist. Diese Erscheinung gehört unbedingt in das Gebiet der Chemie.

Ein Stück Eisen, welches der feuchten Luft ausgesetzt ist, bedeckt sich mit einer braunen Substanz, dem Roste, und findet

die Einwirkung ersterer lange genug statt, so wandelt es sich gänzlich in Rost um. Diese Umwandlung ist ebenfalls eine chemische Erscheinung; allein die Körper, welche hierbei mit ins Spiel kommen, sind weniger sichtbar, als im vorigen Beispiele. Das Eisen hat sich nach und nach mit einem der Grundstoffe der atmosphärischen Luft, mit dem Sauerstoffe, verbunden; es hat sich in einen neuen Körper, in Eisenoxyd verwandelt, welches sich im Verlaufe seiner Entstehung mit in der Luft vorhandenen Wasserdämpfen verbunden hat; es ist daraus ein dritter eigenthümlicher Körper entstanden, Eisenoxydhydrat, denn das Endprodukt dieses Prozesses ist nichts anderes als solches.

Man kann also die Chemie als denjenigen Theil der Naturwissenschaften bezeichnen, der von den Erscheinungen handelt, welche bei der Berührung der Körper stattfinden, insofern diese Erscheinungen von einer vollständigen Umänderung in der Zusammensetzung letzterer begleitet sind. Die Verbindungen und Zersetzungen, welche die Chemie studirt, haben immer Erscheinungen im Gefolge, die gewöhnlich in das Gebiet der Physik gerechnet werden, wie die Entwickelung von Wärme und Elektricität; der Chemiker zieht von den physikalischen Wirkungen geschickt Vortheile, um den chemischen Veränderungen, welche er hervorrufen will, eine bestimmte Richtung zu geben. Man kann hieraus schließen, daß beide Wissenschaften fortwährend gegenseitig in ihre Gebiete hinüberstreifen, daß daher das Studium beider in gleiche Rechte treten muß.

Da es wesentlich ist, daß die Körper, welche man auf einander einwirken lassen will, zunächst fest und genau bestimmt und die allgemeinen Eigenschaften, die sie charakterisiren, zuvor vollkommen bekannt sind, so zerfällt die Chemie nothwendigerweise in einen beschreibenden Theil, in welchem, um so zu sagen, das Signalement eines jeden Körpers gegeben wird, — eine Beschreibung, nach der es möglich ist, denselben in der Folge unter allen Umständen wiederzuerkennen.

§. 2. Die Chemiker unterscheiden einfache und zusammen- Eintheilung der Körper in

einfache und zusammengesetzte. gesetzte Körper und verstehen unter letzteren solche, aus denen man mehrere verschiedene Substanzen abscheiden kann, verschieden unter sich in ihren Eigenschaften, verschieden in ihren Urstoffen. So kann unser gewöhnliches Küchensalz in zwei Substanzen zerlegt werden: in Chlor und in Natrium; der Salpeter kann in Kali und Salpetersäure zerlegt werden. Diese letztgenannten zwei Substanzen sind selbst wieder zusammengesetzte Körper; denn aus dem Kali kann man Kalium und Sauerstoff, aus der Salpetersäure den Stickstoff und den Sauerstoff ausscheiden. Chlor, Kalium, Natrium, der Sauer- und Stickstoff haben durch die gegenwärtig der Chemie zu Gebote stehenden Mittel noch nicht in andere Grundstoffe zerlegt werden können, und hierin liegt der Grund, daß letztgenannte Körper als einfache Substanzen, als sogenannte Elemente angesehen werden.

Unter Elementen versteht man also diejenigen Körper, welche trotz der mannigfaltigen Einwirkungen auf dieselben, wie man sie in den chemischen Laboratorien zu verursachen im Stande ist, in andere Stoffe nicht zerlegt werden können. Damit ist nicht die Behauptung ausgesprochen, daß diese Körper unbedingt einfache Substanzen seien; es ist leicht möglich, daß künftige Fortschritte in der Wissenschaft uns erlauben werden, Zersetzungen zu bewirken, welche die Gegenwart nicht ahndet; und daß folglich eine Reihe von Körpern, welche man jetzt als einfache ansieht, ja vielleicht alle sogenannten Elemente, in Zukunft sich als Verbindungen ergeben.

Theilbarkeit der Materie. §. 3. Die tägliche Erfahrung zeigt uns, daß die Körper in sehr kleine Theilchen zerlegt werden können; diese erscheinen, unter einem Mikroskope bei hinreichender Verstärkung betrachtet, noch immer als ziemlich umfangsreiche Bruchstücke, aus denen man durch fortgesetzte Zertheilung immer wieder eine beträchtliche Menge kleinerer Theile erhalten kann. Die Chemiker denken sich eine endlos fortgesetzte Zertheilung der Materie unmöglich; sie nehmen an, daß die Körper aus sehr kleinen Theilchen zusammengesetzt sind, die durch mechanische Mittel nicht weiter zerlegt werden können; sie nennen solche kleine Theilchen Molecule oder

Atome. Die Atome der einfachen Körper müssen nothwendig selbst einfach sein. Die Atome der zusammengesetzten Körper im Gegentheile sind Verbindungen; allein alle diese zusammengesetzten Atome sind einander ähnlich, und auf dieselbe Weise zusammengesetzt.

§. 4. Die Körper erscheinen uns in drei verschiedenen Zuständen: in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande. Einige Körper können leicht in allen diesen drei verschiedenen Zuständen erhalten werden; z. B. das Wasser, welches bei der gewöhnlichen Temperatur unserer Klimate flüssig ist, erscheint im festen Zustande als Eis zur Zeit strenger Winterkälte; dadurch daß man das Wasser dem Einflusse der Hitze aussetzt, erhält man es im elastisch flüssigen Zustande oder in Form von Dampf. Eine große Zahl von Körpern kann in zwei Aggregatzuständen erhalten werden, im festen und im flüssigen, z. B. der größte Theil der Metalle: das Blei, das Zinn, das Kupfer, das Silber, das Gold u. s. w. Einige jedoch, wie das Eisen oder das Platin erfordern, um aus dem festen in den flüssigen Zustand überzugehen, die höchste Temperatur, welche wir in unsern Schmelzöfen hervorzubringen im Stande sind. In der letzten Zeit ist man dahin gelangt, durch Anwendung der elektrischen Säule noch bedeutend größere Hitzgrade, als in den Schmelzöfen möglich ist, hervorzurufen, so daß man neuerdings im Stande ist, verschiedene Metalle in Dampfform überzuführen, wie das Gold, Silber, Kupfer u. s. w. Verschiedene Zustände der Körper.

Der größte Theil der Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, gehen in den flüssigen Zustand über, wenn man sie zugleich einer niedrigeren Temperatur und einem hohen Drucke aussetzt. Das Wasserstoffgas, der Stickstoff und der Sauerstoff sind die einzigen Körper, welche bis jetzt nicht in den flüssigen Zustand übergeführt werden konnten; allein es läßt sich kaum bezweifeln, daß selbst diese Gasarten tropfbar flüssig werden, wenn man kräftigere Compressionsmittel und einen größeren Kältegrad anwenden wird.

Der größte Theil der Gase, welche in den flüssigen Zustand

übergeführt worden sind, können durch starke Kälte in feste Körper verwandelt werden. Es reicht dazu hin, nach und nach den Druck aufzuheben, der sie flüssig erhält; sie nehmen bei vermindertem Druck wieder ihre Gasform an, allein da sie hierbei eine gewisse Quantität latenter Wärme verschlucken müssen, welche das entstehende Gas der zurückbleibenden Flüssigkeit entzieht, so sinkt die Temperatur letzterer plötzlich genug, um sie zum Gefrieren zu bringen.

Hieraus kann man schließen, daß alle Körper in der Natur fähig sein würden, die drei verschiedenen Aggregatzustände anzunehmen, wenn man sie dem entsprechenden Drucke, der erforderlichen Temperatur aussetzen könnte. Es ist jedoch zu bemerken, daß eine große Anzahl von Körpern nicht flüssig gemacht werden können, weil sie sich zersetzen, wenn man sie dem Einflusse der Wärme aussetzt. So zersetzt sich kohlensaurer Kalk bei Rothglühhitze, indem er einen seiner Bestandtheile frei werden läßt, nämlich die Kohlensäure, ohne daß er bei dieser Temperatur Schmelzung erlitten hat. Allein man kann dieses Freiwerden der Kohlensäure verhindern, wenn man den kohlensauern Kalk in einem Flintenlaufe hermetisch verschließt; er schmilzt alsdann in einer Temperatur, die nicht viel höher ist, als diejenige, welche seine Zersetzung hervorrief, als er sich unter dem Drucke der Atmosphäre befand.

Aggregatzustand, Cohäsionskraft.

§. 5. Die Kraft, womit die gleichartigen Atome eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers zusammengehalten werden, hat den Namen „Cohäsionskraft" erhalten. Diese Kraft ist bei starren Körpern beträchtlich, kaum bemerkbar bei flüssigen und geradezu Null bei gasförmigen Substanzen. Bei letzteren beiden stoßen die kleinsten Theilchen sich im Gegentheil gegenseitig ab, und werden nur durch den Druck, welcher auf die Wandungen der sie einschließenden Gefäße stattfindet, in der Lage, in welcher sie sich gerade befinden, erhalten. Diese drei verschiedenen Zustände der Körper nennt man ihre „Aggregatzustände".

Chemische Verwandtschaft, Affinität.

§. 6. Die Kraft, womit die einfachen Atome eines zusammengesetzten Körpers zusammengehalten werden, bezeichn[et]

man mit dem Ausdruck „chemische Verwandtschaft.“ In Folge dieser Kraft verbinden sich die Atome der einfachen Körper, um zusammengesetzte zu bilden. Die chemische Verwandtschaft ist verschieden, je nach Verhältnissen, unter welchen die Körper sich befinden: sie wirkt nicht leicht zwischen festen Körpern, weil die gegenseitige Berührung der Atome nicht innig genug ist. Damit die chemische Verwandtschaft frei wirken könne, müssen die Theile der Körper zusammenhangslos sein, und diese Zusammenhangslosigkeit kann durch mechanisches Pulvern nur unvollständig bewirkt werden, man muß die Körper daher in den flüssigen oder gasförmigen Zustand überführen. Die Chemiker der alten Zeit drücken diese Erscheinung mit den Worten aus: corpora non agunt, nisi fluida (soluta). In vielen Fällen reicht es hin, wenn einer der Körper flüssig oder gasförmig ist.

Die chemische Verwandtschaft zwischen zwei Körpern ist wesentlich in verschiedener Temperatur verschieden. Der Kalk und die Kohlensäure z. B. verbinden sich leicht in gewöhnlicher Temperatur, um kohlensauren Kalk zu bilden, dieser zersetzt sich in der Rothglühhitze und läßt seine Kohlensäure gasförmig frei werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die chemische Verwandtschaft zwischen Kalk und Kohlensäure beträchtlich, während dieselbe in Rothglühhitze Null ist.

Gesetze der multiplen Proportionen.

§. 7. *) Wenn zwei einfache Körper A und B sich vereinigen, so wird sich ein Atom von A mit 1, 2, 3, 4 ... Atomen von B verbinden; oder zwei Atome von A treten mit 1, 2, 3, 4, 5, 7 .. Atomen von B zusammen; oder endlich drei Atome von A gehen mit 5, 7 Atomen von B in Verbindung u. s. w. Hieraus ist ersichtlich, daß in den verschiedenen Verbindungen, welche eine Substanz B mit demselben Gewicht einer Substanz A eingehen kann, die wägbaren Quantitäten der Substanz B unter sich in einem gewissen, in Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse stehen, ein gemeinsames Maß haben werden. Diese Thatsache, welche vollkommen durch das Experiment bestätigt worden ist, gibt den Haupt-

*) Dieses Gesetz wurde zuerst von Dalton im Jahre 1807 aufgestellt.

beweis, worauf die Chemiker ihre Theorie der begrenzten Theilbarkeit der Materie stützen und weshalb sie das Vorhandensein von Atomen behaupten. Die Erfahrung bestätigt, daß die einfachsten Verbindungsverhältnisse am häufigsten auftreten; so begegnet man z. B. bei zusammengesetzten Körpern dem Verhältniß von 1 : 2, von 1 : 3, von 1 : 4, von 1 : 5; oder das Verhältniß von 2 : 3, von 2 : 5, von 2 : 7. Dieses Gesetz, welches das Verhältniß bestimmt, nach welchem sich zwei Körper verbinden, nennt man „das Gesetz der multiplen Proportionen.“ Wir werden in der Folge, wenn wir die zusammengesetzten Körper näher ins Auge gefaßt haben, die Thatsachen kennen lernen, welche dieses Gesetz mit aller Evidenz begründen.

Von den verschiedenen physikalischen und organoleptischen Kennzeichen.

§. 8. Von den verschiedenen physikalischen und organoleptischen Kennzeichen, welche zur spezifischen Bestimmung der Körper dienen. — Wir bedienen uns zur spezifischen Bestimmung der Körper, zur Feststellung ihrer Beschreibung, verschiedener Kennzeichen, welche bald ihren physikalischen Eigenschaften angehören, bald den Eindrücken und Wirkungen entnommen sind, welche die Körper auf unsere Organe hervorbringen. Kennzeichen ersterer Art nennt man physikalische, während letztere den Namen „organoleptische Charaktere“ erhalten haben.

Die hauptsächlichsten physikalischen Kennzeichen, mit denen es der Chemiker bei der spezifischen Bestimmung der Körper zu thun hat, sind folgende:

1) Die verschiedenen Zustände der Körper, das heißt die Temperaturverhältnisse und der Grad des Druckes, in welchen die Körper fest, flüssig oder gasförmig auftreten.
2) Die Farbe der Körper in diesen drei verschiedenen Zuständen.
3) Die Natur und die Stärke des Glanzes, wenn dieselben durch Vergleichung näher bestimmt werden können. So spricht man z. B. von metallischem Glanze, vom Glasglanze, Harzglanze u. s. w.

4) Die größere oder geringere Härte, wenn der Körper im festen Zustande befindlich ist oder die mehr oder weniger vollkommene Flüssigkeit, wenn er sich im zweiten Aggregatzustande befindet.

5) Das spezifische Gewicht oder die Dichtigkeit, d. h. das Gewicht eines bestimmten Volums eines Körpers.

6) Die regelmäßige Gestalt oder Krystallform, welche ein Körper annimmt.

7) Das Ansehen, welches ein Körper im frischen Bruche zeigt, wenn er ein fester ist. So spricht man von glasigem Bruche, krystallinischem, splitterigem, körnigem Bruche u. s. w.

Die organoleptischen Kennzeichen beziehen sich auf die Eindrücke, welche ein Körper auf die Organe des Geschmacks, Geruchs und Gefühls hinterläßt; man gibt vergleichsweise den Geruch und Geschmack der Substanzen an; man sagt, daß sich ein Körper rauh, fettig u. s. w. anfühle.

Unter den physikalischen Kennzeichen, welche wir soeben angeführt haben, befinden sich einige, welche sich einer genauern mathematischen Behandlung unterwerfen lassen, und diese haben deshalb das höchste Gewicht bei der individuellen Bestimmung der Körper. Ein solches Kennzeichen ist z. B. das spezifische Gewicht der Körper und der Temperaturgrad, bei welchem sie ihren Zustand ändern. Die genaue Bestimmung der Krystallform eines Körpers gehört gleichfalls unter die wesentlichen Kennzeichen; das Studium der Krystallformen spielt eine große Rolle bei der Klassifikation der Körper und in den neuern chemischen Theorien.

Von den Krystallformen.

§. 9. Wenn man die verschiedenen festen Körper, welche uns in der Natur begegnen, oberflächlich betrachtet, fühlt man sich geneigt zu glauben, daß ihre äußere Form nichts Regelmäßiges hat und unendlich verschieden sein kann. Unterwirft man jedoch diese Körper einem genauern Studium, so erkennt man, daß der größte Theil fähig ist, unter gewissen Umständen regelmäßige Gestalten anzunehmen, welche bei verschiedenen Individuen ein und derselben Substanz vollkommen ähnlich sind. Ja noch mehr: der größte Theil der Substanzen, die uns mit unregelmäßigen äußern

Umrissen entgegentreten, zeigen in ihrem frischen Bruche mit aller Evidenz regelmäßige und krystallinische Textur; so daß die ganze Masse geradezu als eine Zusammenhäufung einer endlosen Zahl sehr kleiner, innig miteinander verketteter Krystallindividuen erscheint. Solche Krystallembryonen sind bisweilen so klein, daß wir sie nur bei Beobachtung des frischen Bruches durch die Loupe oder durch das Mikroskop zu entdecken im Stande sind; woraus man schließen kann, daß in der Masse noch viel kleinere vorhanden sein können, die sich unserer Beobachtung entziehen.

Die krystallinische Textur der Körper gehört keineswegs unter die Ausnahmen; sie ist im Gegentheil unter die gewöhnlichsten Erscheinungen zu rechnen.

Die meisten Substanzen, welche wir in unsern Laboratorien zum Entstehen bringen, sind zu krystallisiren fähig, d. h. geometrisch regelmäßige Gestalt anzunehmen, und wir beobachten daß, wenn das Krystallisiren unter gleichen Umständen stattfindet, die Form der einzelnen Krystallindividuen immer dieselbe ist; deshalb sind die Krystallformen unter die wesentlichen Kennzeichen zu rechnen, nach welchen man die verschiedenen krystallisirten Substanzen zu unterscheiden im Stande ist.

Die Krystallformen, welche die verschiedenen Naturkörper zeigen, erscheinen beim ersten Anblick, bis ins Unendliche verschieden; allein ein aufmerksames Studium dieser verschiedenen Formen läßt bald bestimmte Gesetze erkennen, unter welchen dieselben stehen, und welche ihre Zahl beträchtlich vermindern. Das Studium der Krystallformen ist der Gegenstand einer besonderen Wissenschaft, der Krystallographie.

§. 10. So oft ein Körper seinen Zusammenhang durch Schmelzen, Ueberführen in Dampfform, oder durch Auflösen verloren hat, nimmt er den festen Zustand wieder an, ohne erst in den unvollkommen flüssigen, d. h. in einen teigförmigen zähen überzugehen; seine Atome reihen sich nach den Gesetzen der Symmetrie aneinander, die jedem Körper eigenthümlich sind, und gruppiren sich zur Gestalt von Krystallen. Wenn sich diese Gruppirung plötzlich durch die ganze Masse verbreitet, so sind die Krystalle

klein, der Bruch der ganzen Masse erscheint dem blosen Auge unregelmäßig oder körnig, und man sagt, der Körper sei amorph (von μορφή Gestalt und α = Entziehungspartikel). Untersucht man jedoch die Masse mit Hülfe des Mikroskops, so erkennt man sehr häufig, daß dieselbe aus einer endlosen Zahl unendlich kleiner Krystalle zusammengesetzt ist, die innig und fest miteinander verbunden sind.

§. 11. Um einen Körper auf dem Wege der Schmelzung krystallisiren zu lassen, muß man eine etwas beträchtliche Quantität desselben in einem Schmelztiegel oder in einer irdenen Schale schmelzen, und ihn alsdann einer so langsamen Abkühlung als möglich, sowie vollkommener Ruhe überlassen. Die obersten Schichten und die, welche mit den Wandungen des Gefäßes in Berührung stehen, erstarren zuerst und andere noch flüssige Molecule beeilen sich, um die bereits festgewordenen Theile nach speziellen Gesetzen der Symmetrie sich zu gruppiren und bilden Krystalle, die sich in der Mitte der noch flüssig gebliebenen Masse entwickeln. Wenn man annehmen kann, daß eine ziemlich beträchtliche Menge der Materie erstarrt ist, so durchsticht man die oberste Kruste mit einem spitzigen Eisen, oder durchschmilzt sie mit einer glühenden Kohle, und läßt die noch flüssig gebliebene Masse schnell ausfließen. Wenn man alsdann vorsichtig die obere Kruste entfernt, so findet man das Innere des Gefäßes mit Krystallen ausgeschmückt, welche bisweilen ausgezeichnet gut ausgebildet sind. Der Schwefel und das Wismuth krystallisiren auf diese Weise ganz besonders schön.

§. 12. Diejenigen Körper, deren Kochpunkt unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre tiefer liegt als ihr Schmelzpunkt, krystallisiren sehr leicht, indem sie aus dem gasförmigen Zustand sofort in den starren übergehen; man nennt dies: auf dem Wege der Sublimation krystallisiren. Man kann auf dieselbe Weise Körper zur Krystallisation bringen, deren Kochpunkt unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre nicht viel höher ist, als ihr Schmelzpunkt; es reicht hin, sie bis auf eine Temperatur zu er-

hitzen, in der sie schon hinreichend Dämpfe entwickeln, wenn auch diese Temperatur unter ihrem Schmelzpunkt liegt.

Wenn man z. B. einige Stückchen Kampher in eine große Flasche bringt, und dieselbe auf eine bis auf 30° erwärmte Platte stellt, so werden sich, wenn auch die umgebende Temperatur viel niedriger ist, die obern Wandungen der Flasche mit Kampherkrystallen bedecken, die sich aus dem Dampfe gebildet haben, welchen die auf dem Boden befindlichen Stücke entwickelten, denn bei einer Temperatur von 30° verdampft der Kampher schon beträchtlich. Ebenso bedeckt sich der obere Theil und der Hals einer irdenen Retorte, in welcher man Arsenik bei dunkler Rothglühhitze behandelt, mit Krystallen von sublimirtem Arsenik.

§. 13. Körper, welche in Flüssigkeiten löslich sind, nehmen Krystallform an, wenn man die Auflösungsflüssigkeiten langsam unter Umständen theilweise entfernt, unter welchen der Rest derselben nicht im Stande ist, die ursprünglich aufgelöste Quantität in Auflösung zu erhalten. Das Auflösungsmittel hat nicht das Vermögen, in allen Temperaturen gleiche Quantitäten ein und desselben Körpers aufzulösen; in den meisten Fällen ist es im Stande, in höherer Temperatur mehr als in niedriger aufzulösen; so daß, wenn man eine in der Wärme gesättigte Auflösung der langsamen Abkühlung und vollständigen Ruhe überläßt, die Theilchen des Körpers, die im Verhältniß, in welcher die Flüssigkeit erkaltet, nicht mehr in Lösung zu bleiben im Stande sind, sich ausscheiden und sich nach ihren eigenthümlichen Gesetzen gruppiren; der Salpeter oder das salpetersaure Kali krystallisirt leicht in dieser Weise. Wenn die Abkühlung eine plötzliche ist, oder wenn die Flüssigkeit fortwährend in Bewegung erhalten wird, so wird die Krystallisation gestört sein, und es werden sich nur sehr kleine krystallinische Körner erzeugen. In andern Fällen läßt man eine in irgend einer Flüssigkeit aufgelöste Substanz dadurch krystallisiren, daß man die Flüssigkeit durch Verdampfen entfernt; die Masse des Auflösungsmittels vermindert sich hier nach und nach, bald ist sie nicht mehr groß genug, um die ganze Substanz in Auflösung zu erhalten, und diese lagert sich nach und nach in Form von Krystallen ab. Auf

letztere Weise läßt man das Kochsalz krystallisiren. Die in den Laboratorien am häufigsten angewendeten Auflösungsmittel sind das Wasser, der Alkohol und der Aether; viel seltener bedient man sich des Schwefelkohlenstoffs.

Das Krystallisiren der Körper auf dem Wege der Auflösung wird häufig „Krystallisiren auf nassem Wege" genannt, während man unter „Krystallisiren auf trockenem Wege" das Erstarren nach Schmelzung oder Verdampfung zu verstehen pflegt.

§. 14. Wir haben gesehen, daß der Schwefel leicht auf dem Wege der Schmelzung krystallisirt zu erhalten ist; man kann ihn gleichfalls auf nassem Wege krystallisiren; es reicht zu diesem Zweck hin, ihn in Schwefelkohlenstoff aufzulösen und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdampfung zu überlassen; der Schwefel scheidet sich dann in schönen Krystallen aus. Allein die Form dieser Krystalle ist sehr von derjenigen verschieden, welche man erhält, wenn man den Schwefel auf dem Wege der Schmelzung krystallisiren läßt, und beide Varietäten vertreten zwei ganz verschiedene Gesetze der krystallographischen Symmetrie. Dieselbe Substanz kann also sogar in Formen auftreten, welche nicht denselben Gesetzen der Symmetrie angehören, allein dies findet nur dann statt, wenn die Krystallisation unter verschiedenen Umständen erfolgt, z. B. in sehr verschiedenen Temperaturen. Der Schwefel, welcher durch Schmelzung krystallisirt, gehorcht Kräften, die bei einer Temperatur von 111° auf ihn einwirken; bei welcher er den festen Zustand annimmt; während, wenn er bei freiwilliger Verdampfung aus einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff krystallisirt, seine Atome sich unter dem Einflusse von Kräften gruppiren, die bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn einwirken; man kann daraus schließen, daß diese Kräfte unter beiden Umständen ihrer Natur und ihrer Stärke nach sehr verschieden sind, um Gelegenheit zur Bildung von geometrischen Körpern zu geben, welche sehr verschiedenen Gesetzen der Symmetrie gehorchen. Die Atome also, welche sich in hoher Temperatur aneinander gereiht haben, können sich oft, wenn der Körper auf die gewöhnliche Temperatur zurückgekommen ist, unter dem Einflusse von Kräften befinden, die von

denen, welche bei ihrer Krystallisation vorherrschten, sehr verschieden sind; man bemerkt gewöhnlich, daß die Krystalle, welche sich in höherer Temperatur bildeten, und zur Zeit ihrer Entstehung vollkommen durchsichtig waren, nach Verlauf kurzer Zeit undurchsichtig werden, und die Neigung haben, zu Pulver zu zerfallen. Es findet ein Auseinanderfallen statt, weil die Atome das Bestreben haben, sich in anderer Art zu gruppiren, indem sie Kräften gehorchen, welche in niedriger Temperatur auf sie einwirken. Häufig kann man sogar nach dieser Umänderung mit Hülfe einer Loupe oder eines Mikroskops erkennen, daß die Masse aus kleinen Kryställchen besteht, welche die Form haben, in denen die Substanz auftritt, wenn sie in gewöhnlicher Temperatur krystallisirt. Diese Umwandlung ist bei denjenigen Schwefelkrystallen sehr leicht bemerklich, die man auf trocknem Wege erhalten hat. Dieselben sind anfänglich bernsteingelb, vollkommen durchsichtig und wenig biegsam; allein sie verändern nach Verlauf weniger Tage vollkommen ihr Ansehen; sie verlieren ihre Durchsichtigkeit, werden zerreiblich und wenn man ihr Pulver unter dem Mikroskope betrachtet, so erkennt man, daß dasselbe aus kleinen Krystallen besteht, die denen ähnlich sind, welche der Schwefel beim Krystallisiren in gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff annimmt.

Körper, welche auf diese Weise unter verschiedenen Umständen in zwei besonderen, verschiedenen Gesetzen der Symmetrie angehörigen Krystallformen auftreten, nennt man „dimorphe Körper" und diese Eigenthümlichkeit selbst führt den Namen „Dimorphie."

§. 15. Wir werden in der Folge sehen, daß Substanzen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung nicht vollkommen gleiche Krystallformen zeigen, allein letztere ist von solcher äußeren Aehnlichkeit, daß man ihren Unterschied nur durch genaue Messung ihrer Winkel zu bestimmen vermag. So z. B. krystallisirt der kohlensaure Kalk, die kohlensaure Magnesia, das kohlensaure Eisenoxydul, das kohlensaure Manganoxydul und das kohlensaure Zinkoxyd in Rhomboedern, deren Winkel so wenig von einander

abweichen, daß man sie nicht mit dem bloßen Auge unterscheiden kann. Ja noch mehr: wenn Substanzen sehr wenig Verschiedenheit in ihrer Krystallform zeigen, so hat man gefunden, daß sie sich häufig in beliebigen Verhältnissen ersetzen können, im Fall sie aus ein und derselben Mutterlauge herauskrystallisiren. Man findet in der Natur in der That Krystalle, welche aus zwei oder mehrern jener vorgenannten kohlensauren Verbindungen bestehen, die sich nach beliebigen Verhältnissen mit einander verbunden haben. Diese zusammengesetzten Krystalle zeigen immer die Form von Rhomboedern; die Winkel dieser Rhomboeder stehen zwischen denen der Rhomboeder an den einfachen kohlensauren Verbindungen, aus denen sie zusammengesetzt sind, mitten inne; sie nähern sich am meisten den Winkeln des Rhomboeders, welches der im Krystall vorherrschenden kohlensauern Verbindung angehört. Schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd, in Wasser gelöst, verbinden sich mit gleichen Mengen Wasser und krystallisiren, wenn die Krystallisation in entsprechender Temperatur stattgefunden hat, in beinahe identischen Formen. Die Krystallisationstemperaturen sind zwar für beide Salze nicht absolut dieselben, allein sie variiren nur um wenige Grade. Wenn man einen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd bei einer Temperatur, die wenig von der verschieden ist, in welcher schwefelsaures Eisenoxydul in derselben Form krystallisirt, in eine Lösung des letzteren Salzes bringt, so sieht man, daß der Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in dieser Lösung zu wachsen fortfährt, indem er die Molecule des schwefelsauren Eisenoxyduls und ihre Form sich aneignet. Derselbe Krystall, wiederum in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gebracht, wächst auf Kosten des Kupfersalzes, so daß man einen zusammengesetzten Krystall erhalten kann, der aus abwechselnden Lagen von schwefelsaurem Kupferoxyd oder schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet ist. Beim Zerbrechen eines solchen Krystalls kann man leicht die einzelnen Lagen an ihrer verschiedenen Farbe erkennen.

Wenn man die Auflösungen beider Salze mit einander mischt und das Ganze einer langsamen Verdunstung überläßt, so

erhält man Krystalle, welche zugleich schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul enthalten. Diese Krystalle zeigen eine Form, die der des Kupfersalzes mit Ausnahme geringer Winkeldifferenzen entspricht. Die Verhältnisse beider schwefelsauren Salze können übrigens ins Unendliche variiren, je nach den relativen Mengen ihrer Lösungen, welche man ursprünglich zusammenbrachte.

Substanzen, denen die Eigenschaft zukommt, in Formen aufzutreten, die beinahe identisch sind und nur geringe Unterschiede im absoluten Werthe ihrer Winkel zeigen, — die ferner fähig sind, sich in jedem Verhältnisse zu ergänzen und dabei immer unter gleichen Formen aufzutreten, sind „isomorphe" Substanzen genannt worden; die Erscheinung selbst heißt „Isomorphie."

Die genauere Bekanntschaft mit den Gesetzen der Isomorphie ist für die Chemie von größtem Einflusse; die Chemiker bedienen sich dieser Eigenschaft der Körper sehr häufig, um die Konstitution zusammengesetzter Substanzen festzustellen.

Chemische Nomenclatur.

§. 16. Die Zahl der verschiedenen Körper, welche wir in der Natur finden und welche wir in unsern Laboratorien hervorzubringen im Stande sind, ist bereits so groß, daß es des glücklichsten Gedächtnisses bedürfte, um die Namen aller dieser Substanzen zu behalten und sich derselben entsprechend zu bedienen, wenn jede einen zufällig erhaltenen trüge. Die Chemiker haben das Bedürfniß gefühlt, sich eine systematische Nomenclatur zu verschaffen, welche die Bildung von Namen für zusammengesetzte Körper, durch Vereinigung der Namen der einfachen, die Verbindung constituirenden Substanzen zuläßt; dies gibt ein einfaches Mittel an die Hand, bis zu einem gewissen Punkte schon aus dem Namen allein die Natur einer Verbindung und selbst theilweise ihre wesentlichen Eigenschaften zu erkennen. Die einfachen Körper sind es gegen-

wärtig allein, deren Namen von jeder Regel unabhängig ist und der Willkür desjenigen anheimfällt, der die Entdeckung gemacht oder dieselbe zuerst beschrieben hat.

Die Zahl der einfachen Körper, welche man bis jetzt kennt, ist zwei und sechzig; wir geben hier die Namen derselben, nebst den Abkürzungen letzterer, durch die man sie zu bezeichnen übereingekommen ist:

*1. Sauerstoff . . . . . . O (v. d. lat. Worte *Oxygenium*.)
*2. Wasserstoff . . . . . H (v. d. griech. Worte *Hydrogenium*.)
*3. Stickstoff . . . . . . N (v. d. lat. Worte *Nitrum-Salpeter*.)
*4. Schwefel . . . . S
*5. Selen . . . . Se
*6. Tellur . . . . Te
*7. Chlor Cl
*8. Brom . . . . Br
*9. Jod . . . . J
*10. Fluor . . . . F
*11. Phosphor . . . . . . P
*12. Arsenik . . . . As
*13. Kohlenstoff . . . . . C (v. d. lat. Worte *Carbonium*.)
*14. Bor . . . . B
*15. Silicium . . . . Si (oder deutsch: *Kiesel*.)
*16. Kalium . . . . K
*17. Natrium . . . . Na
*18. Lithion Li
*19. Baryum . . . . Ba
*20. Strontium . . . . . . Sr
*21. Calcium . . . . Ca
*22. Magnesium . . . . . Mg
*23. Glycium . . . . G
*24. Aluminium . . . . . Al
25. Zirkonium . . . . . Zr
26. Thorium . . . . Th
27. Yttrium . . . . Y
28. Cerium . . . . Ce

29. Lanthan . . . . La
30. Didym . . . . Di
31. Erbium . . . . E
32. Terbium . . . . Tr
*33. Magnium . . . . . . Mn (oder deutsch: *Mangan.*)
*34. Chrom . . . . Cr
35. Scheel . . . . W (oder *Wolfram.*)
36. Molybdän . . . . . . Mo
37. Vanad V
*38. Eisen . . . . Fe (lat. *Ferrum.*)
*39. Cobalt . . . . Co
*40. Nickel . . . . Ni
*41. Zink . . . . Zn
*42. Cadmium . . . . . . Cd
*43. Kupfer . . . . Cu (lat. *Cuprum.*)
*44. Blei . . . . Pb (lat. *Plumbum.*)
*45. Wismuth . . . . . . Bi (lat. *Bismuthum.*)
*46. Quecksilber . . . . Hg (lat. *Hydrargyrum.*)
*47. Zinn . . . . Sn (lat. *Stannum.*)
48. Titan . . . . Ti
49. Tantal . . . . Ta (oder *Columbium.*)
50. Niobium . . . . Nb
51. Ilmenium (?) Il
52. Pelopium (?) . . . . Pp
*53. Antimon . . . . Sb (lat. *Stibium.*)
54. Uran . . . . U
*55. Silber . . . . Ag (lat. *Argentum.*)
*56. Gold . . . . Au (lat. *Aurum.*)
*57. Platin . . . . Pt
58. Palladium . . . . . . Pd
59. Rhodium . . . . Rh
60. Iridium . . . . Ir
61. Ruthenium . . . . . Ru
62. Osmium . . . . Os

Wir haben diejenigen einfachen Körper (Elemente), welche

wir im Folgenden behandeln wollen, mit einem Sternchen bezeichnet; mit den übrigen werden wir uns nicht beschäftigen; die meisten letzterer sind noch unvollständig gekannt; sie sind außerdem sehr selten und haben noch wenig oder keine Anwendung erlangt.

§. 17. Die Chemiker sind übereingekommen, die Elemente in zwei große Klassen zu theilen, in Metalloide und in Metalle. Wir werden bald von den Kennzeichen sprechen, auf welchen diese Eintheilung beruht.

Die Klasse der Metalloide umfaßt die funfzehn ersten auf vorstehender Liste befindlichen Elemente; alle übrigen schließt die Klasse der Metalle in sich.

§. 18. Bevor wir die Regeln ins Auge fassen, welche bei der Benennung zusammengesetzter Körper befolgt werden, ist es nöthig, einige allgemeine Ausdrücke, deren man sich für letztere bedient, näher zu erklären. Man unterscheidet unter den Verbindungen: „Säuren, Basen und Salze." Wenn man ein Salz der Wirkung der voltaischen Säule aussetzt, so wird die Verbindung aufgehoben. Ist die Wirkung der Säule sehr kräftig, so wird das Salz vollkommen zersetzt und zerfällt in seine Elemente; ist sie schwächer, so trennt sich die Säure blos von der Basis; die Säure begibt sich an den positiven Pol der Säule, während die Basis an den negativen tritt. Gleichnamige Elektricitäten stoßen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an. Man hat vermuthet, daß die Atome (Molecule) der Körper selbst elektrisch oder von elektrischer Atmosphäre umgeben seien. Nimmt man diese Hypothese an, so ist klar, daß das Atom, welches sich zum positiven Pole begibt, negative Elektricität, und dasjenige, welches an den negativen Pol tritt, positive Elektricität haben muß. Man gesteht also zu, daß die Säureatome, im Momente der Zersetzung des Salzes durch die voltaische Säule, negative und die basischen Molecule positive Elektricität annehmen; und man sagt, daß die Säure der elektronegative, die Base der elektropositive Bestandtheil des Salzes sei.

Die Art und Weise also, in welcher sich ein Salz unter dem Einflusse der voltaischen Säule zersetzt, reicht hin, um den elektro-

positiven und elektronegativen Bestandtheil zu charakterisiren. Das saure Element, oder der elektronegative Bestandtheil ist derjenige, der an den positiven Pol der Säule tritt; der basische Bestandtheil oder das elektropositive Element ist dasjenige, welches an den negativen Pol gelangt.

Wenn Säure und Base im Wasser löslich sind, so charakterisiren sie sich noch durch andere Eigenthümlichkeiten, welche man leicht erkennen kann. Eine große Anzahl gefärbter organischer Substanzen werden auf sehr verschiedene Art durch Säuren und Basen verändert. Der Farbstoff der Lackmuspflanze, so wie man ihn im Handel findet, hat eine violblaue Farbe. Wenn man zu diesen Farbstoff eine Säure bringt, so wird die blaue Farbe sofort in Roth umgewandelt. Die Säuren röthen also den Farbstoff der Lackmuspflanze.

Wenn man die Auflösung einer Basis zu derselben Farbe bringt, so wird die blaue Farbe nicht verändert; allein, wenn man eine hinreichende Menge einer basischen Solution zu Farbstoff der Lackmuspflanze bringt, der vorher durch eine Säure geröthet worden war, so wird die rothe Farbe wieder blau. Die löslichen Basen führen also den gerötheten Farbstoff der Lackmuspflanze wieder ins Blaue über.

Der gelbe Farbstoff der Curcuma wird nicht durch saure Lösungen verändert, durch basische wird er rothbraun gefärbt.

Der violette Extrakt der Veilchen wird durch Säuren geröthet und durch Basen in Grün umgewandelt.

Es ist klar, daß diese Kennzeichen nur für lösliche Säuren und Basen dienen können. Wenn die Körper unlöslich sind, kann man sie nur dadurch bestimmen, daß man sie der Wirkung der voltaischen Säule aussetzt, oder nach der Art und Weise, in der sie sich mit sauren oder basischen Körpern, über deren Natur keine Zweifel obwalten, verbinden.

§. 19. Viele auflösliche Körper üben auf obige Reactionsfarben keinen Einfluß aus; sie röthen weder den blauen Farbstoff der Lackmuspflanze, noch führen sie den vorher durch geringe Mengen Säure rothgefärbten Farbstoff ins Blau zurück.

Man nennt dieselben „indifferente oder neutrale Körper" gegen Reactionsfarben. Eine große Menge Salze zeigen diese Eigenschaft; in diesen Salzen sind die Reactionen, welche Säure und Basis, aus denen dieselben zusammengesetzt sind, auf gefärbte organische Substanzen ausüben, vollkommen neutralisirt: man nennt sie gegen Reactionsfarben neutrale Salze. Dieser Zustand der Neutralität hängt von der relativen Stärke der Säure und Base ab. Eine sehr starke Basis kann niemals vollständig, bezüglich ihrer Wirkung auf Reactionsfarben, durch eine schwache Säure neutralisirt werden. Ebenso kann eine schwache Basis niemals vollständig die Wirkung, welche eine sehr energische Säure auf derartige Reagenzien ausübt, aufheben. Auch kann man annehmen, daß ein Salz, welches sich gegen eine Reactionsfarbe neutral verhält, eine saure oder basische Reaction gegen ein empfindlicheres Reagenz zeigen kann.

Es gibt Körper, welche in Bezug auf sehr starke Basen die Rolle von Säuren, und in Bezug auf energische Säuren die Rolle von Basen spielen. Daraus kann man ersehen, daß die Definition einer Säure oder Base etwas Absolutes nicht hat, weil ein und derselbe Körper nach Umständen als Säure oder als Base auftreten kann.

§. 20. Der Sauerstoff ist von allen einfachen Körpern der am meisten in der Natur verbreitete, und bildet die größte Zahl wichtiger Verbindungen. Seine Verbindungen wurden zuerst von den Chemikern mit Sorgfalt untersucht; wir wollen mit denselben bei Erklärung der Regeln der Nomenclatur beginnen.

Die Verbindungen, welche der Sauerstoff mit den andern Körpern eingeht, sind Basen, Säuren und indifferente Körper. Man hat die basischen und indifferenten Körper „Oxyde" genannt, und bezeichnet mit dem Worte „Sauerstoffsäuren" oder schlechtweg „Säuren" die Substanzen mit sauren Eigenschaften.

Das Eisen, Kupfer, Blei, bildet mit dem Sauerstoff basische Combinationen; man nennt sie Eisenoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff eine indifferente Verbindung, Kohlenoxyd genannt.

§. 21. In der Zeit, in welcher man die Regeln der heutigen Nomenclatur feststellte, glaubte man nicht, daß ein und derselbe Körper in Verbindung mit dem Sauerstoff mehr als zwei saure Verbindungen bilden könne. Um sie zu bezeichnen, hing man an das betreffende Radikal (Element), wenn man die weniger sauerstoffreiche andeuten wollte, die Endung ige an, während die höher oxydirte Verbindung dadurch ausgedrückt wurde, daß man an das Radikal unmittelbar das Wort „Säure" anfügte. Man kannte z. B. zwei Säuren, die durch Verbindung des Schwefels mit dem Sauerstoff entstehen; die niedrigere Oxydationsstufe nannte man schweflige Säure, während die höher oxydirte Verbindung den Namen Schwefelsäure erhielt.

Später entdeckte man zwei neue Säuren, die aus Schwefel und Sauerstoff bestehen; die eine dieser Verbindungen enthält weniger Sauerstoff als die schweflige Säure, die andere hält die Mitte zwischen der schwefligen Säure und der Schwefelsäure. Man mußte demnach die allgemeine Regel modifiziren und kam überein, den Namen für die Säure, welche weniger Sauerstoff enthält als die schweflige Säure, dadurch zu bilden, daß man vor das Adjektiv „schweflige" das Wort unter setzte, und diese neue Verbindung unterschweflige Säure nannte. In Betreff der Säure, die sich zwischen die Schwefelsäure und schweflige Säure einordnete, bestimmte man sich, dieselbe Regel zu befolgen und ihr den Namen Schwefelsäure mit Voransetzung derselben Präposition zu geben, man nannte sie also Unterschwefelsäure.

Es sind fünf Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Chlor bekannt; vier davon haben nach den soeben entwickelten Regeln der chemischen Nomenclatur folgende Namen erhalten: Unterchlorige Säure, chlorige Säure, Unterchlorsäure, Chlorsäure.

Eine fünfte Verbindung, welche nach der Entdeckung der Chlorsäure aufgefunden wurde, enthält noch mehr Sauerstoff als die letztere. Hätte man streng die aufgestellten Regeln befolgen

wollen, so hätte man dieser neuen Verbindung den Namen Chlorsäure geben und der, welche ihn bis jetzt trug, entziehen müssen. Allein man bedachte, welche große Unannehmlichkeit eine solche Vertauschung verursachen würde; nothwendiger Weise würde sie häufige Irrthümer in der Wissenschaft mit sich geführt und zu zahlreichen Mißverständnissen Veranlassung gegeben haben. Man ist der Schwierigkeit dadurch ausgewichen, daß man der neuen Säure den Namen Ueberchlorsäure gegeben hat. Die fünf Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Chlor führen also, nach der zunehmenden Sauerstoffmenge geordnet, folgende Namen:

Unterchlorige Säure;
Chlorige Säure;
Unterchlorsäure;
Chlorsäure;
Ueberchlorsäure.

An diese Regeln haben sich die Chemiker bei Benennung der Säuren bis auf die Gegenwart gebunden.

§. 22. Ein und derselbe Körper bildet in Vereinigung mit dem Sauerstoff oft mehrere basische oder indifferente Verbindungen; diese sind nämlich die Oxyde. Die Erfahrung hat gelehrt, daß in diesen verschiedenen Oxyden die Sauerstoffmengen, wenn man sie auf ein und dieselbe Quantität des mit ihnen verbundenen Körpers berechnet, unter sich in sehr einfachen Verhältnissen stehen z. B. wie $\frac{1}{2} : 1 : \frac{3}{2} : 2 : 3 : 4$. Die folgenden Betrachtungen, welche wir anstellen werden, ergeben die Wahl derjenigen Verbindung, von der man zu glauben berechtigt ist, daß sich ihr Sauerstoffgehalt wie 1 zu 1 verhalte; man hat dieser niedrigsten Oxydationsstufe den Namen Protoxyd oder Oxydul beigelegt. Diejenige Verbindung, in welcher der Sauerstoff in Verhältniß zu $\frac{3}{2}$ steht, nennt man Sesquioxyd oder kurzweg Oxyd. Ist in einer Verbindung das Verhältniß des Sauerstoffs 2, so nennt man sie Deutoxyd, Bioxyd oder gewöhnlicher Superoxyd. Diejenigen Oxyde, in denen 3 oder 4 Atome Sauerstoff vorhanden sind, nennt man Tritoxyde oder Quadroxyde. Oxyde endlich, welche weniger Sauerstoff als das Protoxyd oder Oxydul enthalten, nennt

man Suboxyde, und die mit dem geringsten Sauerstoffgehalt: Suboxydule.

Das Mangan bildet z. B. mit dem Sauerstoff drei nicht saure Verbindungen oder Oxyde, in denen sich die, mit der nämlichen Menge Mangan verbundenen Sauerstoffmengen unter einander verhalten wie 1 : $^3/_2$: 2; man nennt diese Verbindungen demnach Manganoxydul (Manganprotoxyd), Manganoxyd (Mangansesquioxyd) und Mangansuperoxyd (Manganperoxyd).

Man bezeichnet nämlich die am höchsten oxydirte Verbindung bisweilen mit dem Namen Peroxyd; so wird z. B. das Mangansuperoxyd bisweilen Manganperoxyd genannt.

Von den drei Manganoxyden sind zwei derselben Basen, nämlich das Manganoxydul und das Manganoxyd; die dritte Verbindung, das Mangansuperoxyd ist ein indifferenter oder neutraler Körper.

§. 23. Die Regel, welche der Namenbildung für Salze zu Grunde liegt, ist im Allgemeinen sehr einfach. Man bildet die Namen der Salze durch Vereinigung des Namens der Säure und der Base in der Weise, daß der Name der Säure das Genus, und der Name der Base die Spezies des Salzes bezeichnet, z. B. schwefelsaures Natriumoxyd, phosphorsaures Kaliumoxyd. Einige deutsche Chemiker benennen die Sauerstoffsalze recht zweckmäßig auf ähnliche Weise, wie es die Franzosen und Engländer thun und wie Berzelius selbst die Schwefelsalze benennt. Sie nennen nämlich z. B. die schwefelsauren Salze: Sulphate, die schweflichsauren Salze: Sulphite, die unterschwefelsauren Salze: Hyposulphate, die überchlorsauren Salze: Hyperchlorate u. s. w.

Der generische Namen der Säure steht in diesem Falle dem Namen der Basis nach. So sagt man z. B. Manganoxydulsulphat, Manganoxydsulphat, Kalisulphat, Natronhyposulphit, Eisenoxydulsulphat, Eisenoxydacetat (essigsaures Eisenoxyd), Kalkborat (borsaurer Kalk), Bleiarseniat (arsensaures Bleioxyd) und Bleiarseniit (arsenigsaures Bleioxyd) u. s. w.

Die Säuren verbinden sich oft mit den Basen in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Kaliumoxyd, gewöhnlich

Kali genannt, mit der Schwefelsäure zwei Verbindungen, zwei Kalisulphate. Die erste derselben ist gegen Pflanzenfarben indifferent, man bezeichnet sie mit dem Namen neutrales schwefelsaures Kali, oder kurz schwefelsaures Kali; die zweite hingegen äußert auf genannte Reagenzien eine stark saure Wirkung; sie enthält auf dieselbe Menge Kali die doppelte Menge Schwefelsäure. Man nennt sie saures schwefelsaures Kali, doppelschwefelsaures Kali oder nach dem lateinischen Bisulphas kalicus; letztere Namen erinnern sofort an die Verhältnisse, welche in Bezug auf die Säure, zwischen neutralem und zwischen saurem schwefelsauren Kali stattfinden.

Bisweilen bilden Basis und Säure zwei Verbindungen, in denen sich die Säuremenge, welche mit ein und derselben Menge Basis verbunden ist, wie 2 : 3 verhält; dieses findet zwischen der Kohlensäure und dem Natron statt. Die erste Verbindung führt den Namen neutrales kohlensaures Natron oder einfach Natroncarbonat; die zweite heißt Natronsesquicarbonat oder anderthalb kohlensaures, $^3/_2$ kohlensaures Natron.

Es gibt auch Salze, bei denen die Menge der Säure geringer ist als diejenige, welche sich in neutralen Salzen vorfindet; man nennt sie basische Salze. So bildet z. B. das Eisenoxydul und das Eisenoxyd mit der Schwefelsäure, neutrale schwefelsaure Salze, und außerdem basische Salze (im franz. soussels).

Endlich verbinden sich zwei Salze oft auch unter sich, und bilden zusammengesetztere Verbindungen; man hat diese Verbindungen Doppelsalze genannt. Schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali bilden z. B. ein Doppelsalz, welches unter dem Namen Alaun im Handel hinlänglich bekannt ist.

§. 24. Das Wasser ist eine zusammengesetzte Substanz, welches die Rolle einer Säure in Bezug auf starke Basen spielt, während es gegen starke Säuren als schwache Basis auftritt: in beiden Fällen bildet es wirkliche Salze. Man gibt den Salzen, in welchen das Wasser die Rolle einer Säure spielt, den generischen Namen: Hydrate; so hat man z. B. ein Kalihydrat, ein Eisenoxydulhydrat, ein Thonerdehydrat u. s. w. Für die Salze,

worin das Wasser die Rolle einer Basis spielt, hätte man eigentlich nach der Regel, welche wir in §. 23 aufgestellt haben, die Namen so zu bilden, daß man den generischen Namen der Säure dem spezifischen der Basis vorausschickt; man müßte z. B. sagen: schwefelsaures Wasser, phosphorsaures Wasser u. s. w., allein man umgeht die Regel und nennt diese Verbindungen wäßrige Schwefelsäure, wäßrige Phosphorsäure oder auch Schwefelsäurehydrat, Phosphorsäurehydrat. Ein und dieselbe Menge Säure verbindet sich oft in verschiedenen Quantitäten mit dem Wasser, welche jedoch immer in einem einfachen Verhältnisse zu demselben stehen; so verbindet sich z. B. die Schwefelsäure mit dem Wasser in dem Verhältniß, wie 1 : 2 : 3, diese Verbindungen bezeichnet man mit dem Namen erstes, zweites, drittes Hydrat der Schwefelsäure, oder man sagt: einfach, zweifach, dreifach gewässerte Säure.

§. 25. Die Verbindungen der Metalle unter sich hat man Legirungen genannt, welchen Namen sie schon früher in den Künsten und Gewerben trugen. Man spricht von einer Legirung aus Kupfer und Zink, einer Legirung aus Blei und Zinn. Wenn Quecksilber als ein Theil der Legirungen auftritt, so nennt man dieselben Amalgame; eine Legirung von Silber und Quecksilber heißt Silberamalgam.

§. 26. Die Verbindungen der Metalloide mit den Metallen werden im Allgemeinen dadurch bezeichnet, daß man dem Namen des Metalloids die Endung ür anhängt, um das Genus anzudeuten; den Namen des Metalles setzt man hier voraus. So nennt man die Verbindung des Mangans mit dem Chlor: Manganchlorür; die des Schwefels mit dem Eisen: Eisensulphür.

Wenn das Metalloid mit dem Metalle mehrere Verbindungen eingeht, so geschieht dies nach der Erfahrung in der Weise, daß die Quantitäten des Metalloids mit ein und derselben Gewichtsmenge Metall verbunden unter einander in bestimmten und sehr einfachen Verhältnissen stehen. Man hat die Nomenclatur dieser Verbindungen nach den Regeln gebildet, welche für die Oxyde gelten, und man sagt Manganprotochlorür, Mangansesquichlorür, Protosulphür; man sagt jedoch häufiger für die niedrigere Chlor-

stufe des Mangans: Manganchlorür, für das Mangansesquichlorür: Manganchlorid, und für die höchste Chlorstufe: Mangansuperchlorid; weil überhaupt für die deutsche Nomenclatur die Regel gilt, die niedrigere Chlor-, Jod-, Brom- und Fluorstufe durch Chlorür, Bromür, Jodür und Fluorür, die höhere jedoch durch Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid zu bezeichnen. Wenn diese Verbindungen der zersetzenden Einwirkung der elektrischen Säule ausgesetzt werden, so begibt sich das Metalloid immer an den positiven Pol und spielt also die Rolle eines elektronegativen Metalls; während das Metall an den negativen Pol tritt und sich wie ein elektropositiver Körper verhält. Der elektronegetive Körper bezeichnet bei diesen Verbindungen, ebenso wie bei den Salzen das Genus, und der elektropositive Körper die Spezies.

§. 27. Die Metalloide bilden unter sich eine große Anzahl von Verbindungen, bei deren Bezeichnung man denselben Regeln folgt, welche für die Nomenclatur der Verbindung der Metalloide mit den Metallen gelten. Man sagt: Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Halb-Chlorschwefel, Schwefelsuperchlorid. Der Genusname der Verbindung bezieht sich immer auf das elektronegative Element.

§. 28. Einige Verbindungen der Metalloide unter sich sind energische Säuren, welche kaum den kräftigsten Sauerstoffsäuren nachstehen; so z. B. der Chlorwasserstoff, der Fluorwasserstoff u. s. w. Für diese Verbindungen hat man leider eine besondere Regel aufstellen zu müssen geglaubt. Man hat gemeint, daß der Wasserstoff in diesen neuen Säuren eine Rolle spiele, welche der des Sauerstoffs in den Sauerstoffsäuren analog sei, und hat sie deshalb Wasserstoffsäuren genannt. Allein es ist dies ein schwerer Irrthum: in den Sauerstoffsäuren ist der Sauerstoff das elektronegative Element, während in den Wasserstoffsäuren der Wasserstoff stets das elektroposive Element ist.

Wie dem auch sei, so ist doch die Bezeichnung Wasserstoffsäure allgemein in Anwendung gekommen. Der Chlorwasserstoff führt den Namen Chlorwasserstoffsäure, der Schwefelwasserstoff heißt Schwefelwasserstoffsäure. Man nennt dieselben Säuren bis-

weilen auch Hydrochlorsäure und wohl auch Hydroschwefelsäure (acide hydrosulphurique); allein diese Namen haben für die deutsche Nomenclatur keine Vortheile und sind in der französischen noch fehlerhafter, in der das allgemeine Prinzip, nach welchem man den Namen eines zusammengesetzen Körpers immer mit dem negativen Element beginnt, sich ziemlich streng durchführen läßt.

§. **29.** Wenn die Verbindungen der Metalloide mit dem Wasserstoff gasförmig und ihre Wirkungen auf gefärbte Reagenzien Null oder kaum bemerkbar sind, so bezeichnet man dieselben häufig in abweichender Weise. So z. B. nennt man gasförmige Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff allgemein „flüchtige Kohlenwasserstoffarten" und gibt ihnen empirische Namen, die von den Namen der Körper abgeleitet sind, aus denen sie dargestellt werden. Die gasförmige Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff nennt man Phosphorwasserstoffgas. Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoffe, deren Einwirkung auf die Pflanzenfarben allerdings deutlich, aber schwach sauer ist, wird bisweilen auch geschwefeltes Wasserstoffgas genannt. Derartige ausnahmsweise Bezeichnungen sind sehr unangenehm, denn der gasförmige Zustand der Körper hängt von der Temperatur und vom Drucke ab; man müßte, um consequent zu sein, ein und demselben Körper zwei verschiedene Namen geben, je nach den Umständen, unter welchen man ihn betrachtet.

§. **30.** Gewisse Verbindungen des Schwefels mit den Metalloiden sowohl, als mit den Metallen zeigen vollständige Analogie mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Diese Analogie kannte man noch nicht, als man damit beschäftigt war, die Regeln der chemischen Nomenclatur aufzustellen; man konnte sie folglich nicht berücksichtigen. Man hat gegenwärtig Schwefelverbindungen, welche die Rolle der Säuren spielen und den Namen „Sulphide" erhalten haben; Schwefelverbindungen mit basischem Charakter nennt man Sulphurete oder Sulphobasen. Die Sulphide oder Sulphosäuren verbinden sich mit den Sulphureten und bilden wirkliche Salze, welche den Namen „Schwefelsalze" erhalten haben. So bildet der Schwefel mit dem Kohlenstoff eine Verbin-

dung, den Schwefelkohlenstoff, der in seinen Eigenschaften der Kohlensäure entspricht; man nennt ihn „Carbonsulphid.“ Ebenso wie die Kohlensäure sich mit den basischen Oxyden verbindet, um kohlensaure Salze „Carbonate“ zu bilden, so tritt auch die Schwefelkohlenstoffsäure mit gewissen basischen Sulphureten oder Schwefelbasen zusammen, um Salze zu bilden, welche man Sulphocarbonate nennt. So verbindet sich z. B. die Schwefelkohlenstoffsäure mit dem Einfach-Schwefelkalium, und bildet ein Sulphocarbonat des Einfach-Schwefelkaliums, welches man Kaliumsulphocarbonat genannt hat.

§. 31. Im Vorhergehenden haben wir die hauptsächlichsten Regeln der Nomenclatur, wie sie von der größern Zahl der neueren Chemiker angenommen worden sind, und auch im vorliegenden Buche befolgt werden, kurz abgehandelt. Einige gänge und gebe gewordene Ausnahmen, welche sich in den Gebrauch eingeschlichen haben, und glücklicherweise im Ganzen sehr selten sind, werden wir vorkommenden Falls besonders bemerken.

Die chemischen Zeichen und Formeln.

§. 32. Wir haben (§. 16) ein Verzeichniß der bis jetzt bekannt gewordenen einfachen Körper gegeben, und bei jedem einen Buchstaben, ein Symbol beigefügt, durch welches man denselben zu bezeichnen übereingekommen ist. Man verbindet mit diesen chemischen Zeichen einen festen Begriff; sie dienen nicht blos, um an die Natur eines Körpers zu erinnern, sondern drücken außerdem ein bestimmtes Gewichtsverhältniß aus, welches man mit dem Namen „chemisches Aequivalent eines Körpers“ benannt hat. Es ist nicht gut möglich, sofort schon hier eine kurze und verständliche Definition der chemischen Aequivalente zu geben; wir können dies nur thun, indem wir uns auf Begriffe stützen, welche wir im Verlauf unserer Betrachtungen entwickeln werden; diese Begriffe werden nicht eher als am Ende unseres Buches vollständig genug sein, um den Versuch zuzulassen, „die Theorie der

chemischen Aequivalente und die atomistische Theorie" zu erklären.

Wir beschränken uns hier, zu zeigen, wie man mit Hülfe chemischer Zeichen, deren man für einfache Körper sich zu bedienen pflegt, gewisse Formeln aufstellen kann, welche die Verbindungen zusammengesetzter Körper ausdrücken.

Diese Ausdrücke durch Symbole, welche man chemische Formeln nennt, sind sehr bequem, um die chemischen Reactionen in Tafeln übersichtlich darzustellen; wir werden, im Verhältniß, in welchem wir in unsern Betrachtungen vorwärts schreiten, die Bedeutung dieser Formeln genauer als anfänglich möglich ist, zu erklären nicht unterlassen. Die Bezeichnungen der Aequivalente und die chemischen Formeln wollen wir aber sofort beim Beginn unserer Betrachtungen anwenden, weil mit ihrer Hülfe genauer als irgend möglich die chemischen Reactionen beschrieben werden können.

Die chemischen Formeln der binären Verbindungen (Verbindungen erster Ordnung) werden gebildet, indem man die Symbole der beiden betreffenden Elemente hinter einander setzt. Man ist übereingekommen, das Zeichen des elektropositiven Elements immer voranzustellen. Wenn ein elektropositives Element R mit ein und demselben elektronegativen Körper O mehrere Verbindungen eingeht, so gilt nach der Erfahrung folgender Satz: „Wenn man die Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen für ein und dasselbe Gewicht des elektropositiven Körpers berechnet, so stehen die Gewichtsmengen des elektronegativen Körpers in einem sehr einfachen Verhältniß zu einander" oder allgemeiner ausgedrückt: wenn zwei Körper mit einander mehrere Verbindungen eingehen, so steht bei gleicher Menge des einen Bestandtheils die Menge des andern in ihnen in einem einfachen Verhältnisse. So ist z. B. dieses Verhältniß, wie 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, $^7/_2$ u. s. w. Der ersten Verbindung, dem Protoxyde-Oxydul, gibt man die Formel RO, und die folgenden erhalten die Formeln $RO^{3}/_{2}$, RO^2, $RO^{5}/_{2}$, RO^3, $RO^{7}/_{2}$ u. s. w.

Das Mangan zum Beispiel bildet mit dem Sauerstoff fünf Verbindungen, von welchen die beiden niedrigsten Oxydationsstufen basische Oxyde, die dritte und vierte indifferente Körper und die beiden höchsten Säuren sind. Man gibt diesen Verbindungen folgende Formeln:

Manganprotoxyd = Manganoxydul . . . . M_nO
Mangansesquioxyd = Manganoxyd . . . . $M_nO^3/_2$
Manganbioxyd = Mangansuperoxyd . . . . M_nO^2
Mangansäure . . . . M_nO^3
Permangansäure = Uebermangansäure . . . . . . $M_nO^7/_2$

In diesen Formeln bezeichnen die Symbole M_n und O nicht blos die Natur der beiden betreffenden Körper; sie deuten außerdem ein bestimmtes und constantes Gewichtsverhältniß an. Wir werden in der Folge sehen, daß die Chemiker aus Gründen, welche sich hier noch nicht entwickeln lassen, die Formeln von Manganoxyd und der Uebermangansäure $M_n{}^2O^3$ und $M_n{}^2O^7$ schreiben, welche letzteren dieselben Gewichtsverhältnisse als erstere zwischen dem Sauerstoff und dem Mangan ausdrücken.

Wir wollen vier Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoffe betrachten. Wenn man die Zusammensetzung einer jeden derselben auf ein und dasselbe Gewicht Schwefel berechnet, so werden die Sauerstoffsmengen, welche in Verbindung treten, sich unter einander wie die Zahlen 1, 2, $^5/_2$, 3 verhalten. Wir wollen also für diese Verbindungen folgende Formeln aufstellen:

Unterschweflige Säure = acide hyposulfureux . . . . S^2O^2.
Schweflige Säure = acide sulfureux . . . . SO^2.
Unterschwefelsäure = acide hyposulfurique . . . . S^2O^5.
Schwefelsäure = acide sulfurique . . . . SO^3.

Die Formeln S^2O^2, S^2O^5 beziehen sich auf dieselben Körper, wie die Formeln SO und $SO^5/_2$; allein erstere repräsentiren noch einmal so viel dem Gewichte nach, als letztere.

Man schreibt die Formel eines Salzes, indem man das Symbol der Säure dem der Base folgen läßt und trennt beide blos durch einen Punkt. So ist z. B. die Formel des schwefelsauren Manganoxydul = $M_nO. SO^3$.

Wenn das Salz mehrere Aequivalente der Säure oder Base enthält, so schickt man dem Symbole der Substanz, von der mehrere Aequivalente vorhanden sind, die Zahl, welche angibt, wie viel Aequivalente da sind, als Coefficienten voraus. So bildet z. B. ein Gewicht $M_n^2\ O^3$ (ein Aequivalent Manganoxyd) ein schwefelsaures Salz mit einer Gewichtsmenge, welche durch 3 Mal SO^3 ausgedrückt wird; die Formel dieses Salzes wird sein $M_n{}^2O^3.\ {}_3SO^3$.

Die Formel $_2M^3O.\ NO^5$ bezeichnet ein basisches Bleisalz, welches ein Aequivalent oder Mischungsgewicht Salpetersäure und zwei Mischungsgewichte Bleioxyd enthält.

Die Formel $PbO.\ NO^5$ bezeichnet ein Aequivalent neutrales salpetersaures Bleioxyd; wollte man die doppelte Menge dieses Bleisalzes andeuten, so müßte man schreiben 2 ($PO.\ NO^5$).

Eintheilung der einfachen Körper in Metalloïde und Metalle.

Die Chemiker sind darin übereingekommen, die einfachen Körper in Metalloide (μεταλλον Metall, εἶδος Aehnlichkeit, Gestalt), also metallähnliche Elemente und in Metalle einzutheilen. Allein es ist im Verlauf der Zeit ziemlich schwierig geworden, die Charaktere, worauf sich diese Eintheilung stützt, genau und bestimmt anzugeben.

Die Metalle sind undurchsichtig; sie besitzen einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz; sie sind gute Leiter der Wärme und Elektricität. Die Metalloide zeigen wenigstens genannte Eigenschaften nicht in demselben Grade.

Diese Eintheilung beruht jedoch nicht auf absoluten allgemein gültigen Grundsätzen, nicht auf Eigenschaften der Körper, welche in allen Fällen und unter allen Umständen prägnant hervortreten, sondern auf Kennzeichen, welche bei verschiedenen Körpern auf verschiedener Stufe der Entwickelung stehen; sie ist unbestimmt und läßt in Bezug auf eine Anzahl von einfachen

Körpern in Unsicherheit, da dieselben mit gleichem Rechte sowohl unter die Metalloide als auch unter die Metalle gezählt werden können. So nähert sich z. B. das Arsenik in einer großen Anzahl chemischer Eigenschaften dem Phosphor, welchen alle Chemiker unter die Metalloide rechnen, und doch zeigt dasselbe einen Metallglanz, der so deutlich ausgeprägt ist wie bei vielen Metallen. Der Kohlenstoff tritt in sehr verschiedenen Zuständen auf; bald zeigt er kein einziges der Merkmale, die wir den Metallen beigelegt haben: es fehlt ihm metallischer Glanz und er ist ein sehr schlechter Leiter der Wärme und Elektricität. In einem andern Falle zeigt er einige metallische Charaktere, z. B. in dem Zustande, in welchem er als Graphit auftritt, er besitzt als letzterer scharf ausgeprägten Metallglanz, und die Holzkohle ist, wenn sie stark ausgeglüht ist, ein ziemlich guter Leiter der Elektricität.

Die Eigenthümlichkeit, ein guter Leiter der Wärme und Elektricität zu sein, gehört in einem höhern Grade nur den Metallen an, welche man dicht erhält, und dies ist eine Folge ihrer Schmelzbarkeit und Dehnbarkeit oder der Fähigkeit, sich durch Druck verdichten zu lassen. Allein mehrere Metalle kennt man gegenwärtig nur pulverförmig und in diesem Falle ist ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität wenig ausgeprägt.

In den Verbindungen erster Ordnung (einfache Verbindung zweier Elemente), welche die Metalle mit den Metalloiden bilden, spielen letztere immer die Rolle des elektronegativen Elements.

Die Metalle und Metalloide verbinden sich mit dem Sauerstoff. Die Verbindungen der Metalle mit letzterem sind in den meisten Fällen elektropositive Oxyde und spielen die Rolle der Basen; namentlich diejenigen, welche die geringste Menge Sauerstoff enthalten. Einige stärker oxydirte Verbindungen verhalten sich wie indifferente Oxyde. Die am höchsten oxydirten Verbindungen der Metalle endlich sind häufig Säuren, welche wirkliche Salze mit den basischen Oxyden bilden.

Die Metalloide bilden in ihrer Vereinigung mit dem Sauerstoff in den meisten Fällen indifferente Oxyde oder saure Verbindungen. Allein einige dieser Verbindungen treten

in der That als sehr schwache Basen gegen starke Säuren auf; dieselben Verbindungen spielen die Rolle schwacher Säuren gegen energische Basen.

Man sieht daraus, daß wir nicht Unrecht hatten, wenn wir oben behaupteten, daß die Charaktere, auf welche man die allgemeine Eintheilung der einfachen Körper in Metalle und Metalloide stützte, unbestimmt und gehaltlos sind; man begreift, wie schwer es oft sein würde, zu entscheiden, ob man diesen oder jenen Körper zu den Metallen oder Metalloiden rechnen müsse.

Wir wollen jedoch diese Eintheilung festhalten, weil sie für das Studium bequem und von den Chemikern allgemein angenommen ist; wir betrachten also folgende funfzehn Körper als Metalloide:

1. Sauerstoff . . . . O
2. Wasserstoff . . . . H
3. Stickstoff . . . . N
4. Schwefel . . . . S
5. Selen . . . . Se
6. Tellur . . . . Te
7. Chlor Cl
8. Brom . . . . Br
9. Jod . . . . J
10. Fluor . . . . F
11. Phosphor . . . . P
12. Arsenik . . . . As
13. Bor . . . . B
14. Silicium . . . . Si
15. Kohlenstoff C

Ordnung, in welcher die einzelnen Elemente behandelt werden sollen.

§. 34. Wir beginnen das Studium der einzelnen Elemente mit der Behandlung der Metalloide, und werden uns auf di

Angabe ihrer spezifischen Charaktere und auf ihre Bereitungsarten beschränken. Wir schließen hieran die Bemerkungen über die hauptsächlichsten Verbindungen der Metalloide unter sich und befolgen hierbei die Regel, unsern Leser von den einfacheren zu den complicirteren überzuführen und ihn auf dem kürzesten Wege mit den wichtigsten Reagenzien bekannt zu machen, deren sich der Chemiker bei seinen Versuchen bedient. In einem fernern Abschnitte gehen wir zu den Metallen über und werden bei einem jeden Metalle alle wichtigen Verbindungen, welche dasselbe mit den Metalloiden und den andern Metallen eingeht, der Reihe nach kennen lehren.

Erster Abschnitt.

Von den Metalloiden.

I.

1. Sauerstoff.

Aequivalent = 100.

§. 35. Der Sauerstoff *) ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er ist ein sehr häufig in der Natur verbreiteter Körper; allein niemals findet er sich rein und im freien Zustande. Gemischt mit Stickstoff, im Verhältniß von $^1/_5$ Sauerstoff zu ungefähr $^4/_5$ Stickstoff, bildet er die atmosphärische Luft. Der Sauerstoff verbindet sich beinahe mit allen übrigen einfachen Körpern und bildet damit eine große Zahl zusammengesetzter Substanzen.

Um den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft abzuscheiden, müßte man das Stickstoffgas entfernen, absorbiren, binden. Das heißt, man müßte dasselbe mit einem Körper vereinigen, der nicht auf den Sauerstoff einwirkt und mit dem Stickstoff eine leicht zersetzbare Verbindung eingeht. Allein es ist bis jetzt noch keine Substanz, welche diese Eigenschaften besitzt, bekannt geworden; es

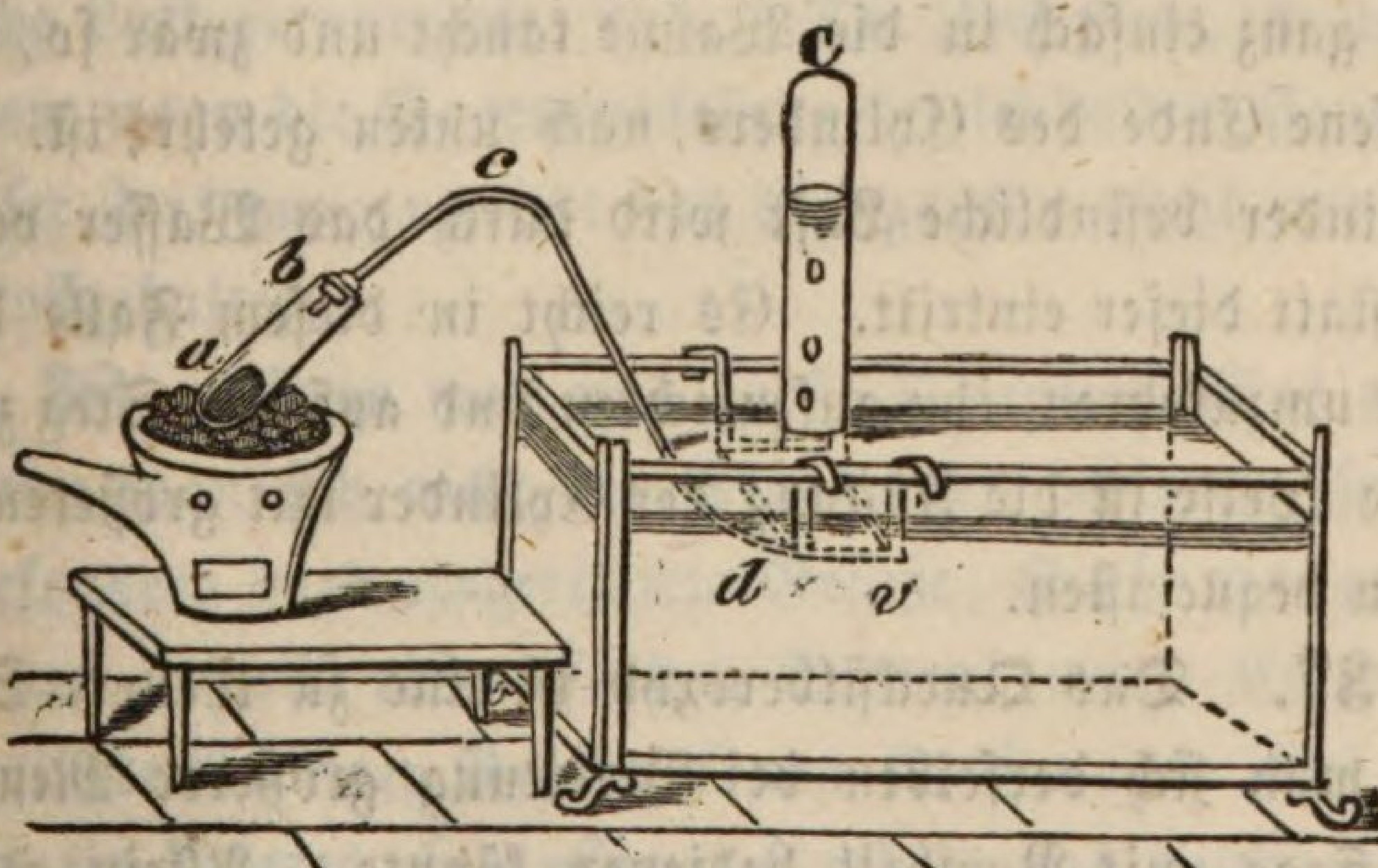
---

*) Die Entdeckung des Sauerstoffs fällt nicht früher als in die Zeit vor etwa fünf und sechzig Jahren. Man schreibt dieselbe gewöhnlich dem Chemiker Priestley zu, welcher damit 1774 auftrat. Ungefähr um dieselbe Zeit erhielten Scheele und Lavoisier, ohne mit den Arbeiten des englischen Chemikers bekannt zu sein, denselben Stoff auf verschiedenem Wege.

stehen uns aber eine Menge zusammengesetzter Körper zu Gebote, welche Sauerstoff enthalten und denselben leicht ganz oder theilweise frei werden lassen, wenn sie einer entsprechend hohen Temperatur ausgesetzt werden.

§. **36.** Das rothe Quecksilberoxyd, aus Quecksilber und Sauerstoff zusammengesetzt, läßt seinen Sauerstoff schon in der Hitze einer Spirituslampe frei werden. Man bringt die Substanz in ein Glaskölbchen *a b* (Fig. 1) und verschließt die Oeffnung desselben mit einem Korkstopfen, durch welchen eine Glasröhre, ein sogenanntes Entwickelungsrohr *c d* führt. Dieses Rohr ist zweimal gebogen, zuerst bei *c*, zum zweiten Male bei *d*. Das ebenfalls kurz gebogene Ende taucht in ein mit Wasser gefülltes Gefäß *V*, eine sogenannte pneumatische Wanne. Man erhitzt das Glaskölbchen *a b* mit Hülfe einer Spirituslampe, so weit als darin Quecksilberoxyd enthalten ist, oder, wie es die Figur andeutet, mit glühenden Kohlen, welche sich in einem kleinen Oefchen befinden. Die im Kolben befindliche Luft dehnt sich durch die Wärme aus,

Fig. 1.



ein Theil entweicht durch das Wasser der Wanne *V* in Form von Blasen. Bald hat das Oxyd den Temperaturgrad erreicht, bei welchem es sich zersetzt und in seine Elementarbestandtheile zerfällt; die Quecksilberdämpfe fangen an, in den höheren, kälteren Theilen des Kolbens in Gestalt kleiner Kügelchen zu verdichten, der Sauerstoff ist ebenfalls frei geworden und steigt blasenförmig aus dem Wasser empor. Die ersten Antheile desselben sammelt man nicht,

da sie noch mit Luft vermengt sind, welche ursprünglich im Apparat enthalten war. Nach Verlauf weniger Minuten ist diese Luft durch das ununterbrochen sich entwickelnde Sauerstoffgas verdrängt.

Um das Gas zu sammeln, nimmt man einen Glascylinder *C* und füllt ihn genau bis an den Rand mit Wasser, drückt die platte Hand hierauf an die Oeffnung desselben, um sie dicht zu verschließen, worauf man ihn unter dem Wasser der Wanne mit der Oeffnung nach unten umkehrt. Der Glascylinder bleibt so, selbst nach Entfernung der Hand, in Folge des Druckes der atmosphärischen Luft, der auf die Oberfläche des Wassers in der Wanne wirkt, vollständig mit Wasser gefüllt. Man stellt nun den Cylinder mittelst eines kleinen durchlöcherten Stegs, der in die Wanne gestellt oder darin aufgehangen wird, über die Oeffnung des Gasentwickelungsrohrs auf.

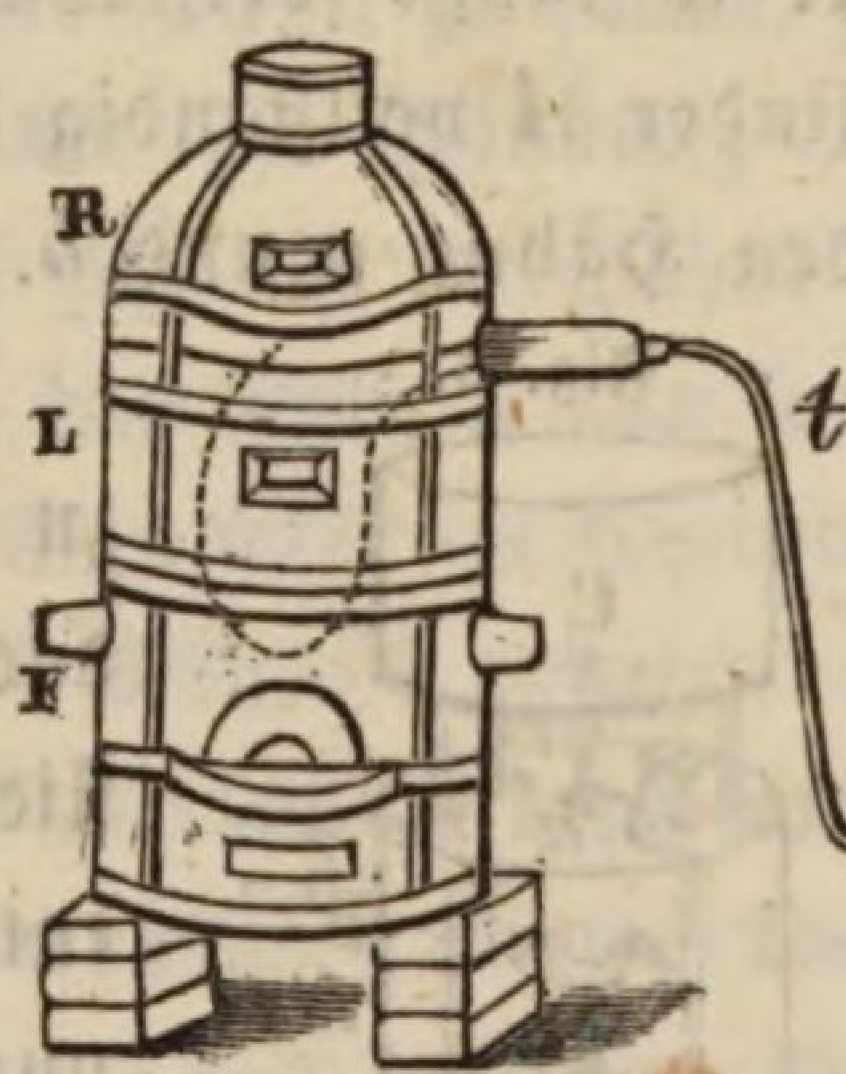
Die Gasblasen steigen, in Folge ihres geringen spezifischen Gewichts im Wasser in die Höhe und sammeln sich oben an.

Wenn die Wanne, über welcher man das Gas auffammelt, tief genug ist, so füllt man den Glascylinder mit Wasser, indem man ihn ganz einfach in die Wanne taucht und zwar so, daß das verschlossene Ende des Cylinders nach unten gekehrt ist. Die in dem Cylinder befindliche Luft wird durch das Wasser verdrängt, welches statt dieser eintritt. Es reicht in diesem Falle hin, den Cylinder umzukehren, ihn aufzurichten und auf den Steg zu stellen. Auf diese Weise ist die Füllung der Cylinder mit größerem Durchmesser am bequemsten.

§. **37.** Das Quecksilberoxyd ist eine zu theuere Substanz, als daß man sich derselben bei Bereitung größerer Mengen von Sauerstoffgas mit Vortheil bedienen könnte. Allein es gibt in der Natur eine andere Sauerstoffverbindung, das Mangansuperoxyd, welches in erhöhter Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs frei werden läßt und sich dabei in ein anderes Oxyd des Manganoxyds, welches ärmer an Sauerstoff ist als das Superoxyd, nach und nach umwandelt. Die Zersetzung des Mangansuperoxyds beansprucht eine höhere Temperatur als die des Quecksilberoxyds; man kann sich bei derselben nicht mehr eines Glasballons bedienen,

da letzterer der Hitze nicht widerstehen würde. Das in Pulverform übergeführte Mangansuperoxyd wird in eine irdene Retorte gebracht, welche man in ein Oefchen *F* (Fig. 2) aus feuerfestem Thon einsetzt, dasselbe ist mit einem Aufsatze *L* versehen, worauf noch eine hutförmige Esse *R* zu stehen kommt. Im Halse der Retorte befestigt man mittelst eines Stopfens das Abzugsrohr (Leitungsrohr) *t r*, dessen umgebogenes Ende *r* in die pneumatische Wanne taucht. Man bringt nun auf den Rost des Ofens ein paar glühende Kohlen und füllt den Ofen übrigens ganz mit Holzkohlen an; das Feuer verbreitet sich langsam durch die ganze Masse des Brennmaterials, und dies ist wesentlich, da man bei schnellem Anhitzen das Springen der Retorte zu befürchten hat. Das Mangansuperoxyd fängt erst bei starker Rothglühhitze sich zu zersetzen an. Die ersten Antheile an Gas läßt man verloren gehen, da sie durch die im Apparat befindlich gewesene atmosphärische Luft verunreinigt sind. Die Zersetzung ist als beendigt anzusehen, wenn die Gasentwickelung bei lebhaftem Feuer aufhört. Bei dieser Zersetzung verliert das Mangansuperoxyd nur $1/3$ seines Sauerstoffgehaltes.

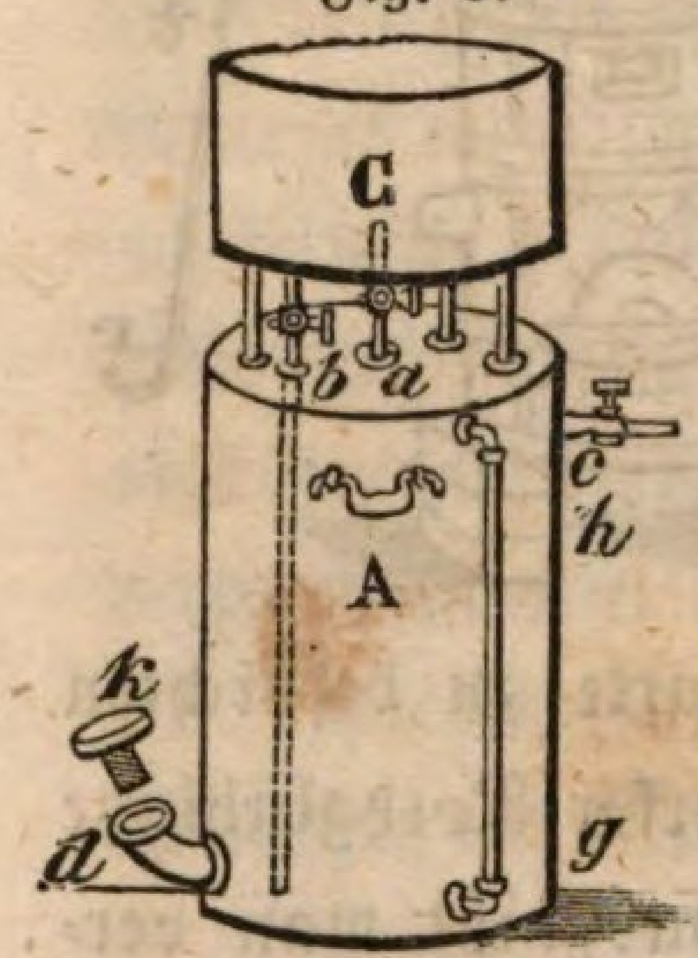
Fig. 2.



§. **38.** Wenn man eine große Quantität Gas ansammeln will, kann man sich nicht der Glasglocken bedienen, sondern hat dann besonders dazu eingerichtete Gefäße, Gasometer genannt. Die Figur 3 stellt einen solchen Apparat vor. Er besteht aus einem cylinderförmigen Gefäße *A* von Kupfer oder Zink, über welchem sich ein anderes oben offenes *C* erhebt und von fünf kupfernen oder zinkenen Säulen getragen wird. Zwei dieser Säulen *a* und *b* sind hohle mit Hähnen versehene Röhren. Die Röhre *A* mündet unmittelbar unter der obern Wandung des Gefäßes *A*. Die Röhre *b* steigt im Gegentheil bis auf den Boden desselben hinab. Bei *c* befindet sich eine kurze Hahnröhre, und bei *d* ein gekrümmter Röhrenansatz mit größerem Durchmesser, welcher mit einem Stopfen oder einer Schraube verschlossen werden kann. Man be-

ginnt mit der Füllung dieses Apparates. Zu diesem Zweck wird der Hahn *c* und der Röhrenansatz *d* geschlossen, die Hähne *a* und *b* bleiben geöffnet; jetzt gießt man Wasser in das Gefäß *C*, welches durch die längere Röhre *b* in das Gefäß *A* fließt, wobei die darin befindliche Luft durch die Röhre *a* verdrängt wird; man fährt so lange fort, Wasser in das Gefäß *C* zu gießen, bis der Cylinder *A* vollständig damit angefüllt ist. Jetzt schließt man die beiden Hähne *a* und *b*.

Fig. 3.



Um den Gasometer mit Sauerstoffgas zu füllen, öffnet man den Röhrenansatz *d*; das Wasser kann nicht aus letzterem herausfließen, weil der Druck der äußern Luft den entsprechenden Widerstand leistet. Man läßt nun das Gasleitungsrohr in die Oeffnung bei *d* münden, so daß sein Ende in das Innere des Cylinders reicht.

In dem Maße, als sich das Gas entwickelt, steigen die einzelnen Blasen desselben im Gefäße *A* in die Höhe, während das dadurch verdrängte Wasser durch die Oeffnung *d* ausfließt.

Der Gasometer muß so gestellt werden, daß das Wasser ohne zu stören abfließen oder sich in einer unter demselben befindlichen Wanne ansammeln kann.

Die Glasröhre *g h*, welche oben und unten mit dem Cylinder *A* communicirt, dient dazu, um den Stand des Wassers in demselben anzuzeigen und gestattet die Beurtheilung der Gasmenge, welche in den Apparat eingeleitet worden ist. Sobald nur noch eine geringe Quantität Wasser im Cylinder befindlich ist, entfernt man das Gasentwickelungsrohr und verschließt die Oeffnung bei *d*. Man kann jetzt das Gas im Apparate so lange aufbewahren, als man will.

Oeffnet man den Hahn *b*, so tritt eine Quantität Wasser aus dem obern Cylinder in das Gefäß *A*, bis das Gas, welches hierdurch in einen kleinen Raum zusammengepreßt wird, einen Druck erlangt hat, der demjenigen das Gleichgewicht hält, welchen

die Atmosphäre auf die Wasserfläche des oberen Cylinders ausübt, wozu noch außerdem der Druck der Wassersäule vom Niveau des Wassers im obern Gefäß bis zu der Oberfläche des Wassers im Cylinder *A* kommt.

Wenn man einen Cylinder oder eine Glocke mit Sauerstoff füllen will, hat man nur nöthig, dieselbe mit Wasser zu füllen, sie im obern Gefäß *C* umzustürzen und sie über die Mündung der Röhre *a* zu stellen. Oeffnet man hierauf zugleich die Hähne *a* und *b*, so entweichen die Gasblasen durch das Rohr *a* und sammeln sich in der Glocke; das entweichende Gas wird im Cylinder *A* durch das Wasser ersetzt, welches durch die Röhre *b* eintritt.

§. **39.** Wir haben bemerkt, daß das Mangansuperoxyd durch erhöhte Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs verliere. Derselbe Körper verliert einen noch viel größeren Theil desselben Gases, wenn man ihn mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, welche wir kennen. Das Mangansuperoxyd verhält sich gegen Säuren wie ein indifferenter Körper; allein das Manganoxydul ist eine starke Base, und hat große Verwandtschaft zur Schwefelsäure. In Folge dieser starken Affinität verliert das Mangansuperoxyd, wenn man es in Pulverform mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die Hälfte seines Sauerstoffs und geht in Manganoxydul über, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul verbindet.

Der Apparat, dessen man sich bei dieser Methode der Sauerstoffentwickelung bedient, besteht aus einem Glasballon (Fig. 4), in welchen man das feingepulverte Mangansuperoxyd hineinschüttet, um darauf die Schwefelsäure zu gießen. Der Ballon wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Leitungsrohr unter eine in der pneumatischen Wanne oder in einem flachen Gefäße befindliche Glocke führt. Der Ballon wird mittelst Kohlenfeuer erhitzt. Man ersetzt sehr häufig die pneumatische Wanne durch ein flaches irdenes Gefäß, auf

Fig. 4.

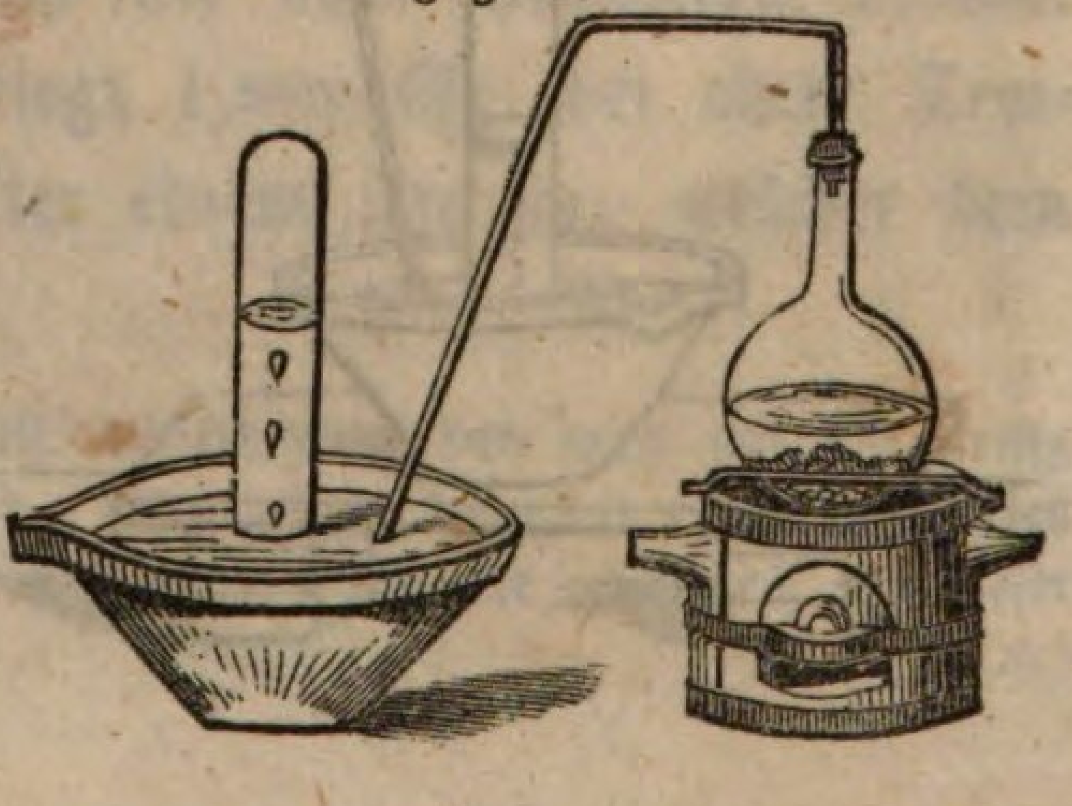
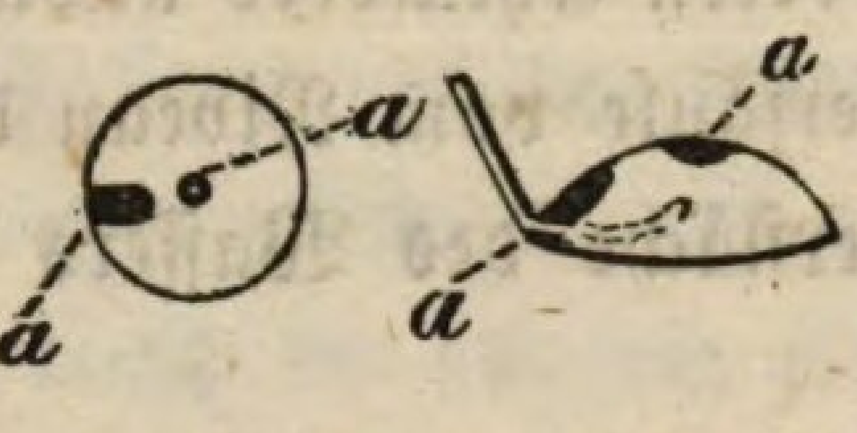


Fig. 5.



dessen Boden sich eine umgekehrte Thonkapsel (Fig. 5) befindet. Diese Kapsel hat einen Einschnitt *a*, in welchen man das Ableitungsrohr einführt, und außerdem eine kreisrunde Oeffnung, durch die das Gas in die Glocke steigt.

§. 40. Man wendet außerdem in den Laboratorien noch eine andere Methode an, wenn man sich Sauerstoffgas in größeren Mengen bereiten will; dieselbe ist von den erwähnten völlig verschieden und empfiehlt sich ihrer leichten Ausführbarkeit wegen ganz besonders. Es gibt im Handel unter dem Namen „chlorsaures Kali" ein Salz, dessen man sich bei dieser dritten Methode der Sauerstoffbereitung bedient. Die Chlorsäure besteht aus Sauerstoff und aus Chlor. Das chlorsaure Kali ist nicht sehr beständig und zersetzt sich leicht in erhöhter Temperatur; aller Sauerstoff dieser Verbindung wird in der Hitze frei und es bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium, Chlorkalium zurück.

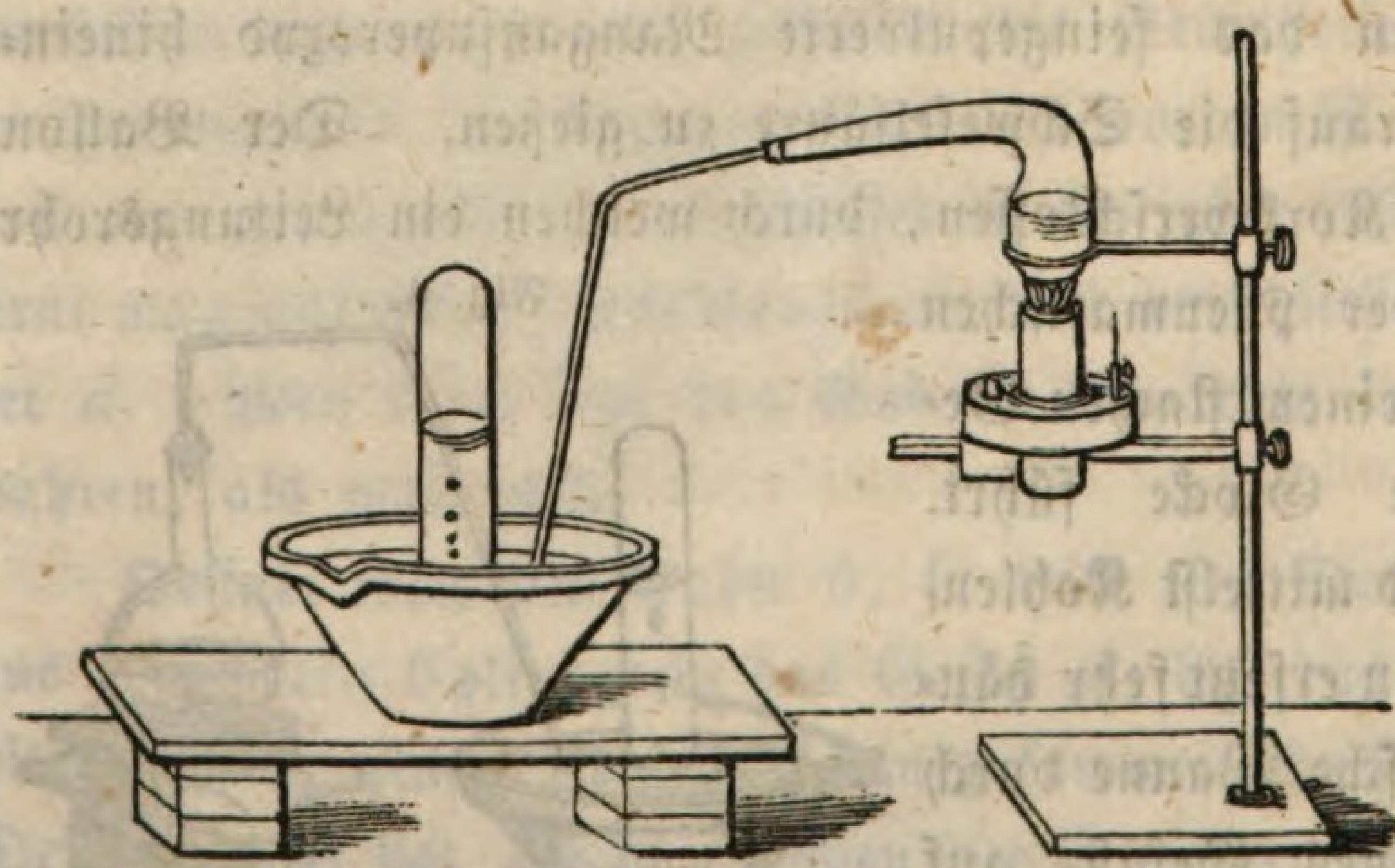
Die Formel, welche dem chlorsauren Kali gehört, ist $KO.ClO^5$ und die des Chlorkaliums ist KCl; wir können den Prozeß der Zersetzung bei dieser Sauerstoffentwickelung durch folgende Formel ausdrücken:

$$KO.ClO^5 = KCl + O^5 + O,$$

oder wie es gewöhnlich geschieht, durch

$$KO.ClO^5 = KCl + CO.$$

Fig. 6.



Will man nur eine geringe Quantität Sauerstoff darstellen, so bringt man eine entsprechende Menge chlorsaures Kali in

eine kleine Glasretorte (Fig. 6), welche man mittelst einer Spirituslampe oder durch einige glühende Kohlen erhitzt. Das chlorsaure Kali schmilzt anfänglich, aber bald zeigen sich entwikkelnde Gasblasen die beginnende Zersetzung an. Im Verhältniß als die Zersetzung vorwärts schreitet, hört die Masse auf flüssig zu sein; sie wird nach und nach teigförmig, und die Gasentwickelung läßt nach, wenn man die Hitze nicht verstärkt. Gegen das Ende des Versuchs muß man Vorsicht anwenden, um das Zerspringen der Retorte zu vermeiden, denn der Boden derselben, welcher vorzugsweise der Hitze ausgesetzt ist und nicht selten durch das blasige Aufschäumen der teigförmigen Masse von letzterer entblößt wird, kann leicht überhitzt werden.

Das chlorsaure Kali hat gegenwärtig einen sehr niedrigen Preis und man bedient sich desselben, selbst wenn man größere Mengen Sauerstoff bereiten will, mit Vortheil. In diesem Falle thut man wohl, dasselbe ungefähr mit dem gleichen Gewichte Mangansuperoxyd oder mit Kupferoxyd zu vermengen, denn seine Zersetzung erfolgt in diesem Falle um Vieles leichter. Ebenso gebrauche man die Vorsicht, sich einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase zu bedienen, oder die Retorte aus gewöhnlichem Glase mit einem Thonlutum*) zu umgeben, wodurch sie die Eigenschaft erlangt, leichter einer hohen Temperatur zu widerstehen.

§. **41.** Nachdem wir die Methoden näher ins Auge gefaßt haben, welche man zur Bereitung von Sauerstoffgas anzuwenden pflegt, wollen wir seine hauptsächlichsten Eigenschaften beschreiben.

Das Sauerstoffgas kann durch das äußere Ansehen nicht von der atmosphärischen Luft unterschieden werden. Die Dichtigkeit desselben ist größer als die der Luft. Wenn man die Dichtigkeit der Luft gleich 1,00000 setzt, so ist die vom Sauerstoff 1,10563. Ein Liter atmosphärische Luft wiegt 1,2932 Gr. bei einer Temperatur von Null Grad und unter einem Drucke, welcher dem

*) Dieser Kitt besteht aus einem Theil Töpferthon, den man mit ein wenig Wasser vermengt, und 2—3 Theilen Sand. Man mischt dazu oft etwas gehacktes Stroh oder zweckmäßiger eine entsprechende Menge Kuhhaare, wodurch sich dieser Kitt leichter auf Glas auftragen läßt.

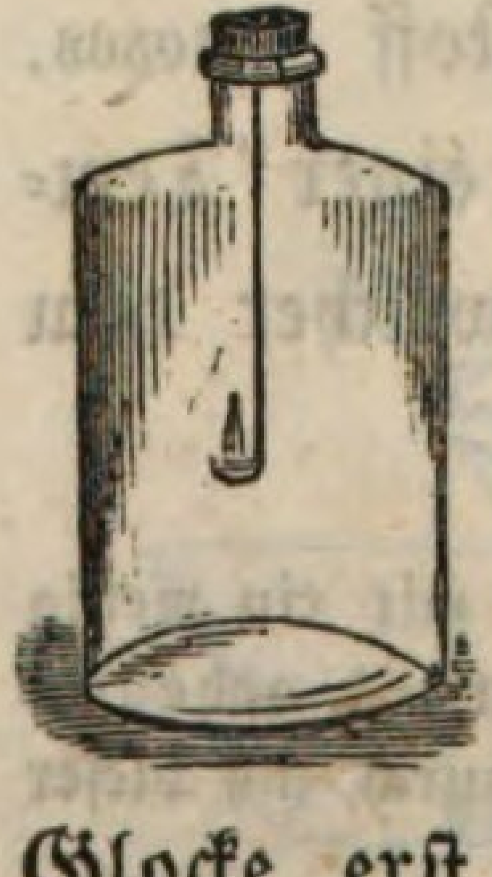
einer Quecksilbersäule von 76 Centimeter entspricht. Ein Liter Sauerstoffgas wiegt unter denselben Umständen 1,4298 Gr.

Das Sauerstoffgas ist in geringer Menge im Wasser löslich. Das Wasser nimmt davon ungefähr $^{46}/_{1000}$ seines Volumens bei gewöhnlicher Temperatur auf, oder mit andern Worten, ein Liter Wasser löst 46 Kubikcentimeter Sauerstoff oder 1 Kilogramm Wasser 64,4 Milligramme des letzteren auf.

§. 42. Ein entzündeter Holzspan brennt in atmosphärischer Luft. Bläst man ihn aus, so bleiben die verkohlten Theile noch einige Augenblicke glühend, allein es bricht von freien Stücken keine Flamme wieder aus. Taucht man im Gegentheil einen Holzspan, an welchem noch Spuren von glühenden Theilen sind, in eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke oder Cylinder, so entflammt derselbe sofort und brennt mit großer Lebhaftigkeit. Diese Eigenschaft ist für das Sauerstoffgas charakteristisch; man bedient sich derselben fortwährend in den chemischen Laboratorien, um das Gas zu erkennen; wir werden jedoch sehen, daß ein anderes Gas, das Stickstoffoxyd dieselbe Eigenthümlichkeit besitzt.

Die Verbrennung der Körper ist im Sauerstoffgas viel lebhafter als in der atmosphärischen Luft. Eine frei in der Luft befindliche Kohle verlöscht sehr bald, wenn man aber dasselbe Stück der Kohle in ein kleines Porzellanschälchen bringt und letzteres an einem Eisendrahte befestigt, welcher, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, an dem andern Ende mit einem Korkstopfen versehen ist, so wird es, glühend in eine weithalsige mit Sauerstoff gefüllte Flasche von zwei bis drei Liter Inhalt eingesenkt, mit großer Lebhaftigkeit und unter Lichtentwickelung sehr bald vollständig verbrennen.

Fig. 7.



Die Verbrennung des Schwefels und des Phosphor geht ebenfalls in reinem Sauerstoffgase viel lebhafter von Statten als in der atmosphärischen Luft. Man ersetzt im soeben beschriebenen Experimente die Kohle durch ein Stück Phosphor oder ein Stück Schwefel, welches man im Momente des Eintauchens in die mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke erst anzündet. Der Phosphor bringt ein so intensives

Licht hervor, daß das Auge den Glanz desselben nicht zu ertragen im Stande ist.

Ein zum Rothglühen erhitzter Eisendraht hört in freier Atmosphäre sehr bald auf zu erglühen; bringt man ihn aber glühend in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, so verbrennt er mit starkem Glanze unter heftigem Funkensprühen. Man stellt den Versuch auf folgende Weise an: es wird eine Glasglocke mit weitem Halse von ungefähr drei Liter Inhalt mit Sauerstoffgas gefüllt; anstatt eines Eisendrahtes nimmt man eine dünne Stahllamelle von der Art, wie man sich derselben zu Uhrfedern bedient, weil dieselbe mehr Oberfläche darbietet, als ein runder Draht. Diese Stahlfeder wird ausgeglüht und, nachdem sie mit etwas Schmirgelpapier vom Glühspan befreit worden ist, spiralförmig gewunden.

Fig. 8.



Das eine Ende dieser Spirale ist in einen Korkstopfen befestigt, welcher in die Halsöffnung einer Flasche paßt; an das andere Ende befestigt man etwas Feuerschwamm, der kurz vor dem Hineintauchen in die Flasche angezündet wird. Die Verbrennung des Feuerschwamms fängt im Sauerstoffgase sofort an sehr lebhaft zu werden und verursacht das Glühendwerden desjenigen Theils der Uhrfeder, welcher mit ihm in Verbindung steht; das Eisen fängt selbst Feuer und fährt bis in die Nähe des Stopfens zu brennen fort; wobei es einen sehr intensiven Glanz verbreitet und geschmolzene Eisenoxydkügelchen umherschleudert. Es ist gut, in der Flasche etwas Wasser zu lassen, oder eine Lage Sand hineinzubringen, denn die geschmolzenen Oxydkugeln fallen sonst unmittelbar auf den Boden der Flasche, wobei ein Zerbrechen derselben unvermeidlich ist.

Die erwähnten Experimente zeigen, daß die Verbrennung im reinen Sauerstoff viel lebhafter und rascher von Statten geht, als in der atmosphärischen Luft. Wir werden bald sehen, wenn wir uns mit dem Stickstoff beschäftigen, daß die Verbrennung in der atmosphärischen Luft nur auf Kosten des Sauerstoffgehaltes derselben vor sich geht; der Sauerstoff ist in der That und Wahr-

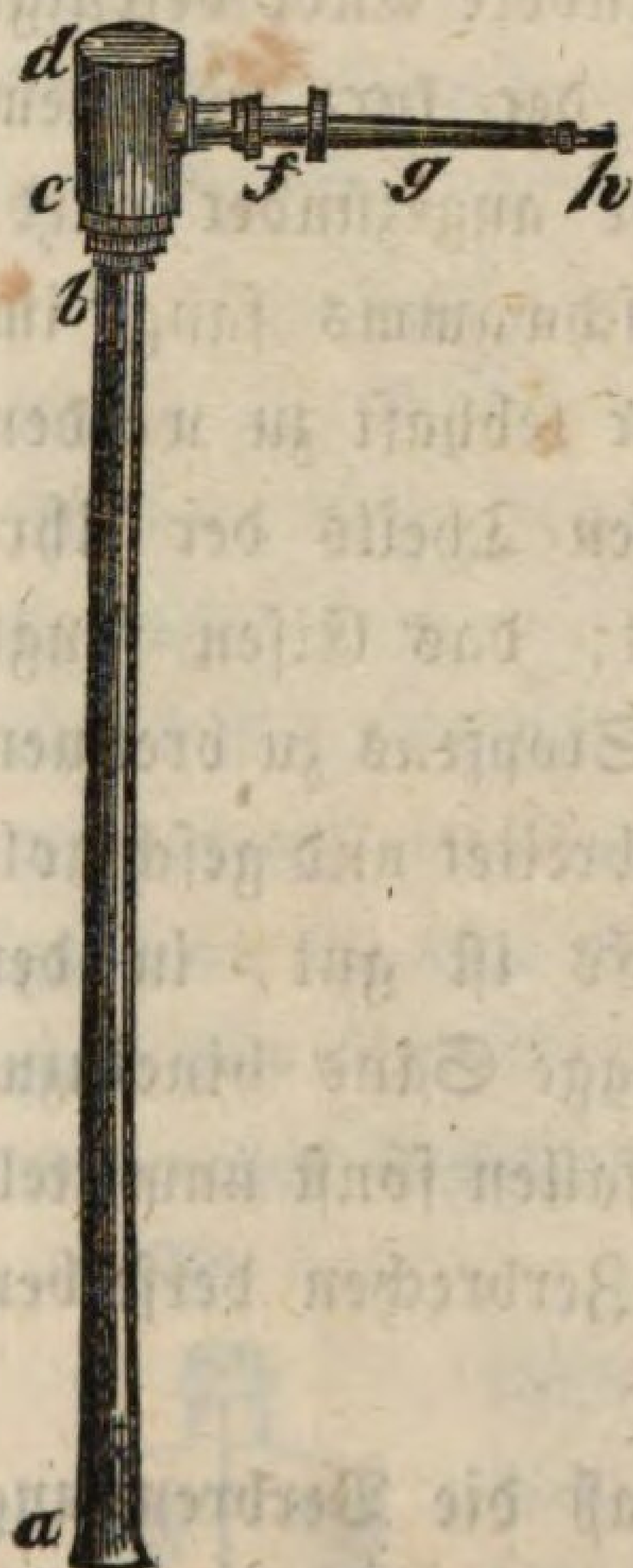
heit die wirkende Ursache der gewöhnlichen Verbrennung, er ist das Verbrennungsagens.

Fig. 9.



§. 43. Die Verbrennung der Körper im reinen Sauerstoffgase ist übrigens mit einer viel größeren Temperaturerhöhung verbunden. So kann man mittelst einer in freier Luft brennenden Spirituslampe keine Hitze hervorbringen, um in derselben einen Platindraht zu schmelzen. Die Verbrennung wird lebhafter, wenn man in der Mitte der Flamme einen raschen Luftzug hervorbringt, welcher eine viel vollständigere Verbrennung in einem kleinen Raume bewirkt. Man bedient sich zu diesem Zwecke einer Vorrichtung, welche den Namen „Löthrohr" führt (Fig. 9.) und aus einer konischen, rechtwinklich gebogenen Röhre besteht. Die kleinere Oeffnung *b* dieser Röhre wird in die Flamme gerichtet, während man durch die große *a* hineinbläst. Die Luft, welche man einbläst, darf nicht aus der Brust kommen, denn diese ist bereits unrein und würde eine unvollkommene Verbrennung verursachen. Mittelst eines einfachen Kunstgriffs, welchen man sich mit wenig Uebung aneignen kann, athmet man durch die Nase Luft ein und bläst dieselbe direct durch das Spiel der Wangenmuskeln in das Löthrohr ein. Man kann nach einiger Uebung einen unausgesetzten Luftstrom zehn Minuten lang durch das Löthrohr blasen. Das Löthrohr ist meistentheils aus mehreren Stücken zusammengesetzt, welche man einzeln auseinandernehmen kann. Eine konische Röhre *a b* (Fig. 10), deren Trompetenansatz *a* in den Mund genommen oder besser an die Lippen schwach angepreßt wird, verengt sich bei *b* und steckt in einem cylinderförmigen Reservoir, welches sowohl als Sammelgefäß für die Luft, als auch als Recipient der durchs Blasen mit eingedrungenen Feuchtigkeit

Fig. 10.



dient. Dieser Recipient hat häufig bei *d* eine kleine durch Kork verschlossene Oeffnung, aus der man die Feuchtigkeit entfernen kann, wenn sich dieselbe im Instrumente zeigt. An der einen Seite desselben befindet sich der Ansatz *f*, in welchen die Röhre *g* eingeschliffen ist. Man setzt auf das Ende der letztern gewöhnlich eine kleine Platinspitze *h* auf, welche nach der Größe des beabsichtigten Luftstromes eine mehr oder weniger enge Durchbohrung hat.

Fig. 11.



Wenn man, wie aus Fig. 11 hervorgeht, mittelst des Löthrohrs in eine Spiritusflamme bläst, so erhält man die Flamme in Form eines Kegels, an dessen Spitze die Hitze stark genug ist, um einen Platindraht von geringem Durchmesser zu schmelzen; ersetzt man aber einen solchen Luftstrom durch reines Sauerstoffgas, so bekommt man einen Hitzgrad, bei welchem man einen Platindraht von $1/_2$ Millimeter Durchmesser schmelzen kann. Dieser Versuch läßt sich leicht mit Hülfe des in §. 38 beschriebenen Gasometers anstellen. Der mit einem Hahn versehene Seitenansatz *c* ist zu derartigen Zwecken bestimmt. Man bringt an der Mündung desselben eine kleine Spitze mit enger Oeffnung an, welche in die Spiritusflamme gerichtet wird, worauf man die Hähne öffnet.

Fig. 12.



Hat man kein Gasometer zur Disposition, so kann man den Versuch mittelst einer mit Sauerstoffgas gefüllten Blase anstellen. Zu diesem Zweck nimmt man eine Blase, taucht sie in lauwarmes Wasser, um sie gehörig biegsam zu machen, und befestigt sie mit ihrer Oeffnung auf den messingenen mit einem Hahn versehenen Ansatz *r* (Fig.12). Um sie mit Sauerstoffgas zu füllen, drückt man sie zur Entfernung der in ihr befindlichen atmosphärischen Luft zusammen, alsdann schraubt man den Ansatz *r* auf eine messingene Fassung, welche ebenfalls einen Hahn *s* hat. Die Fassung befindet sich am obern Theile der Glasglocke *C*, welche in der pneumatischen Wanne steht und zuvor mit Sauer-

stoffgas gefüllt worden ist. Man öffnet die Hähne und taucht die Glocke in das Wasser der Wanne. Das Sauerstoffgas wird so natürlich aus der Glocke verdrängt und steigt in die Blase. Wird diese mit einem Male nicht gefüllt, so schließt man die Hähne und versieht die Glocke von Neuem mit Sauerstoffgas und läßt diese neue Quantität hierauf wiederum in die Blase treten. Man entfernt hierauf den Ansatz *r* und verbindet die Blase mit der Röhre *t* (Fig. 13), welche man in die Flamme leitet; das Ausströmen des Sauerstoffgases verursacht man dadurch, daß man die Blase unter den linken Arm nimmt und mit letzterem drückt.

Fig. 13.



§. 44. Der Sauerstoff ist das wesentlichste Element für die Respiration (Athmungsprozeß) der Thiere und Menschen. Beide sterben nach Verlauf einiger Augenblicke, wenn man sie in einen Raum bringt, dessen Luft vorher des Sauerstoffs beraubt wurde.

---

2. Wasserstoff.

Aequivalent = 12,50.

§. 45. Der Wasserstoff*) ist ein Gas, welches, wie man aus seinem Namen schließen kann (im Franz. hydrogène von ὕδωρ Wasser; γεννάω erzeugen) im Wasser enthalten ist.

Das Wasser besteht aus Sauerstoff und aus Wasserstoff. Um das letztere Gas darzustellen bedient man sich immer des Wassers in den Laboratorien. Wir haben das Sauerstoffgas mittelst bloser Temperaturerhöhung, sei es aus Quecksilberoxyd, aus Mangansuperoxyd oder aus chlorsaurem Kali erhalten. Für die Wasserstoffgaserzeugung gelingt ein analoger Prozeß nicht. Das Wasser

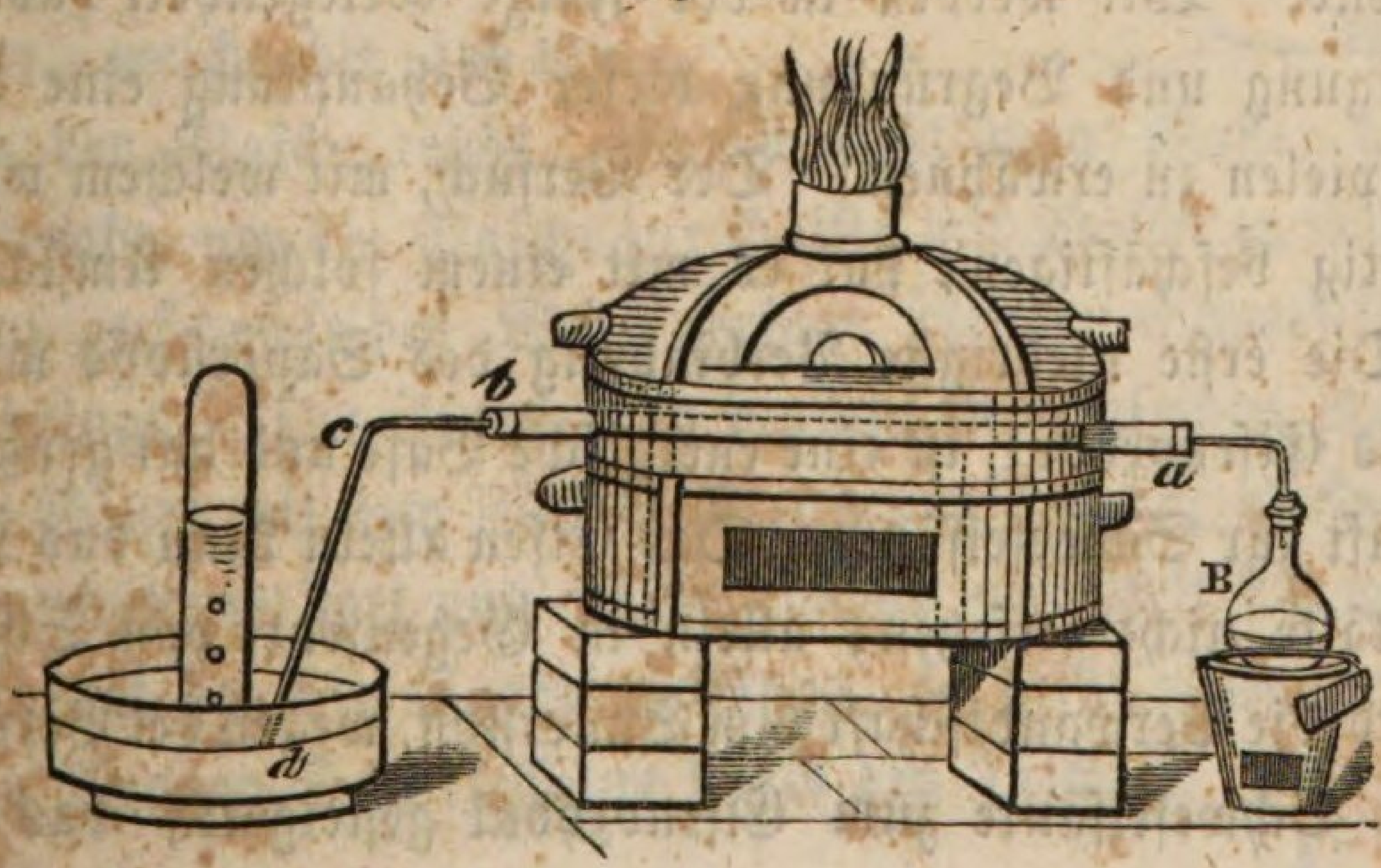
*) Der Wasserstoff wurde gegen Ende des 17. Jahrhunderts entdeckt; allein erst 1766 machte uns der berühmte englische Chemiker und Physiker Cavendish mit den hauptsächlichsten Eigenschaften desselben bekannt.

kann nicht durch die Hitze allein zersetzt werden; allein man kann das Wasserstoffgas aus dem Wasser ausscheiden, wenn man dasselbe mit Substanzen behandelt, welche sich seines Sauerstoffgases bemächtigen. Mehrere Metalle leiten eine derartige Zersetzung des Wassers ein. Einige, wie das Natrium und Kalium thun dies selbst bei gewöhnlicher Temperatur; andere, wie das Eisen und das Zink müssen erst in hohe Temperatur übergeführt werden.

Wenn man in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder kleine Stückchen Kalium oder Natrium bringt, so steigen diese in Folge ihres geringen spezifischen Gewichts in demselben in die Höhe und es entwickelt sich eine Unzahl kleiner Luftbläschen auf seiner Oberfläche. Diese Luftbläschen bestehen aus Wasserstoffgas, welches sich im obern Theile der Glocke ansammelt. Das Metall verschwindet ziemlich schnell, indem es sich mit dem Sauerstoffe des Wassers verbindet; es bildet ein Oxyd, das sich auflöst und beim Verdampfen des Wassers wiedergefunden werden kann. Um den Versuch bequem anzustellen, füllt man einen Cylinder über einer Quecksilberwanne mit Quecksilber. Man läßt ein wenig Wasser in den obern Theil des Cylinders steigen, worauf man ein Stückchen in dünnes Papier gewickeltes Kalium einbringt; das Kalium steigt schnell durch das Quecksilber bis zum Wasser in die Höhe.

§. 46. Um das Wasser mit Hülfe des Eisens zu zersetzen, bringt man ein Porzellanrohr in einen sogenannten Reverbrirofen (Fig. 14). In dieses Rohr legt man eine Menge kleiner Stücke

Fig. 14.



von feinem Eisendraht. An dem einen Ende des Rohres bringt man mittelst eines Korkes und einer rechtwinklich gebogenen Glasröhre einen kleinen mit Wasser zum Theil gefüllten Glasballon an; am andern Ende der Porzellanröhre befindet sich ein Gasleitungsrohr *cd*, welches das Gas unter einen in der pneumatischen Wanne befindlichen Glascylinder führt. Man erhitzt das Porzellanrohr langsam, um das Zerbrechen desselben durch plötzlich erhöhte Temperatur zu vermeiden, und bringt es nach und nach zum Rothglühen. Man erhitzt hierauf das Wasser im Ballon bis zum Kochen.

Die Wasserdämpfe streichen über das glühende Eisen, welches sich des Sauerstoffs bemächtigt und das freigewordene Wasserstoffgas geht in den Cylinder.

§. 47. Das Wasser wird nicht in der Kälte durch das Eisen zersetzt; letzteres muß rothglühend sein. Dasselbe ist nicht der Fall, wenn man eine starke Säure anwendet, z. B. Schwefelsäure: hier findet eine Zersetzung des Wassers in gewöhnlicher Temperatur statt. Die Ursache, die dieser Zersetzung zu Grunde liegt, ist derjenigen analog, welche bei der kalten Zersetzung des Mangansuperoxyds durch concentrirte Schwefelsäure vorliegt (§.39). Die Erfahrung hat gezeigt, daß wenn mehrere Körper vorhanden sind, durch den Austausch ihrer Elemente, sich neue Körper bilden können, welche große Verwandtschaft zu einander, oder je nach den Umständen, unter welchen sie sich bilden, große Beständigkeit haben; derartige Körper, sowohl einfache als zusammengesetzte, bilden sich fortwährend. Wir werden in der Folge Gelegenheit haben zur Rechtfertigung und Begründung dieser Behauptung eine Menge von Beispielen zu erwähnen. Der Versuch, mit welchem wir uns gegenwärtig beschäftigen, hat es mit einem solchen Umstande zu thun. Die erste niedrigste Verbindung des Sauerstoffs mit dem Eisen, das Eisenoxydul, ist eine energische Base und hat große Verwandtschaft zur Schwefelsäure. Das Eisen allein kann das Wasser in der Kälte nicht zersetzen; allein in Gegenwart von Schwefelsäure wird die Verwandtschaft zum Sauerstoff, wegen der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Eisenoxydul gesteigert; das Was-

ser wird also zersetzt und die Sauerstoffverbindung des Eisens, welche hierbei entsteht, verbindet sich mit der Schwefelsäure, um ein Salz, das schwefelsaure Eisenoxydul, zu bilden.

Die Formel, welche der Schwefelsäure zukommt, ist SO^3; die des Wassers ist HO; die Zersetzung kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$Fe + SO^3 + HO = FeO.SO^3 + H.$$

Die Methode der Wasserstoffgasbereitung in unsern Laboratorien ist auf diese Reaction gegründet; nur bedient man sich hier des Zinkes anstatt des Eisens. Man wendet das Zink entweder in dünnen Platten, wie man sie im Handel hat, an, und schneidet dieselben in dünne Streifchen, oder man bedient sich des granulirten Zinkes. Um das Zink in letzterer Form zu erhalten, schmilzt man in einem Schmelztiegel das im Handel vorkommende Block- oder Barrenzink und läßt das geschmolzene Metall in ein mit Wasser gefülltes Gefäß fließen, wodurch eine Menge kleiner unregelmäßiger Granalien entstehen, welche eine große Oberfläche darbieten. Man bringt das Zink in eine zweihalsige Flasche *A* (Fig. 15). In der einen Halsöffnung *a* derselben befestigt man ein Leitungsrohr, welches das Gas unter eine mit Wasser gefüllte Glocke führt; in die andere Oeffnung *b* bringt man eine lange Trichterröhre, welche bis auf den Boden der Flasche reicht. Zuerst gießt man Wasser durch das Trichterrohr, um die Flasche zur Hälfte mit Wasser zu füllen, worauf man auf demselben Wege geringe Mengen Schwefelsäure ins Glas bringt. Die Einwirkung beginnt in demselben Augenblicke als die Säure mit dem Zink in Berührung kommt; es findet Temperaturerhöhung statt und Wasserstoffgas entwickelt sich in Menge. Vermindert sich die Gasentwickelung, so gießt man von Neuem geringe Mengen Schwefelsäure durch den Trichter. Das gebildete

Fig. 15.



schwefelsaure Zinkoxyd bleibt in der sauren Flüssigkeit aufgelöst; man kann es erhalten, wenn man diese zur Trockniß abdampft. Wenn ein Apparat zur Entwickelung größerer Mengen Wasserstoffgas gedient hat, so geschieht es häufig, daß die Flüssigkeit beim Abkühlen eine beträchtliche Menge schwefelsaures Zinkoxyd in Krystallen ausscheidet.

§. 48. Das Wasserstoffgas ist farblos und, wenn es vollkommen rein ist, ebenfalls geruchlos. Wasserstoffgas, auf so eben beschriebene Weise bereitet, zeigt gewöhnlich einen unangenehmen, widerlichen Geruch; allein dieser Geruch rührt von der Verunreinigung einer geringen Menge fremder Substanzen, zu deren Entfernung wir bald Mittel angeben werden (§. 97).

Das Wasserstoffgas hat bis jetzt unter keinem Drucke in Verbindung der niedrigsten Temperatur, welche wir zu erzeugen im Stande sind, flüssig erhalten werden können; es ist das leichteste Gas, welches man kennt: seine Dichtigkeit ist 0,0692, wenn das der atmosphärischen Luft = 1,0000 gesetzt wird. Ein Liter dieses Gases wiegt, unter gewöhnlichem Drucke und normaler Temperatur 0,0896 Gramme. Das Wasserstoffgas ist also $14\frac{1}{2}$ Mal leichter als die Luft; seine Anwendung für die Luftschifffahrt gründet sich auf diese Eigenschaft.

Mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen steigen in die Höhe und fangen bei nahegebrachtem Lichte plötzlich Feuer. Um diese Blasen zu erhalten, füllt man eine mit einem Hahn versehene Kalbsblase damit an; am Hahnrohre befestigt man ein feines Röhrchen, dessen Spitze man in Seifenwasser taucht, und hierauf mit einem anhängenden Tropfen zurückzieht; nachdem man den Hahn geöffnet hat, drückt man die Blase ein wenig und erhält so Seifenblasen, welche sich, sobald sie groß genug geworden sind, von selbst losreißen.

§. 49. Der Wasserstoff ist ein äußerst brennbares Gas; er brennt in Berührung mit der Luft mit wenig leuchtender Flamme. Bringt man über dieselbe einen kalten Körper, so schlägt sich Wasser, das Product der Verbrennung, auf ihm nieder. Dieses Experiment läßt sich ausführen, indem man entweder einen angezünde-

ten Span in die Nähe einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glasglocke bringt, oder indem man eine rechtwinklig gekrümmte und zu einer dünnen Spitze ausgezogene Glasröhre in den einen Tubulus der Entwickelungsflasche einsetzt (Fig. 16). Man läßt das Gas sich einige Zeit entwickeln, um sicher zu sein, daß keine Spur atmosphärischer Luft mehr in der Flasche befindlich ist, ehe man dem Ausflußrohre eine Flamme nähert: das Gas entzündet sich und fährt fort, mit schwacher Flamme zu brennen. Dieser Apparat hat den Namen „Philosophenlampe" erhalten.

Fig. 16.



Eine Mischung aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft ist explosiv. Die Explosion ist am stärksten bei einer Mischung aus 2 Volumen Wasserstoffgas und 5 Volumen Luft. Wenn man mit vorerwähntem Apparate experimentirt, darf man diese gefahrbringenden Eigenschaften des genannten Gasgemisches nicht aus den Augen lassen. Wartet man nicht, bis alle atmosphärische Luft durch Wasserstoffgas aus der Flasche verdrängt ist, so verbreitet sich das Feuer im Augenblicke des Anzündens bis zu dem explosiven Gemenge in der Flasche; diese zerspringt durch die Explosion und der Experimentirende läuft in Gefahr, schwer verwundet zu werden.

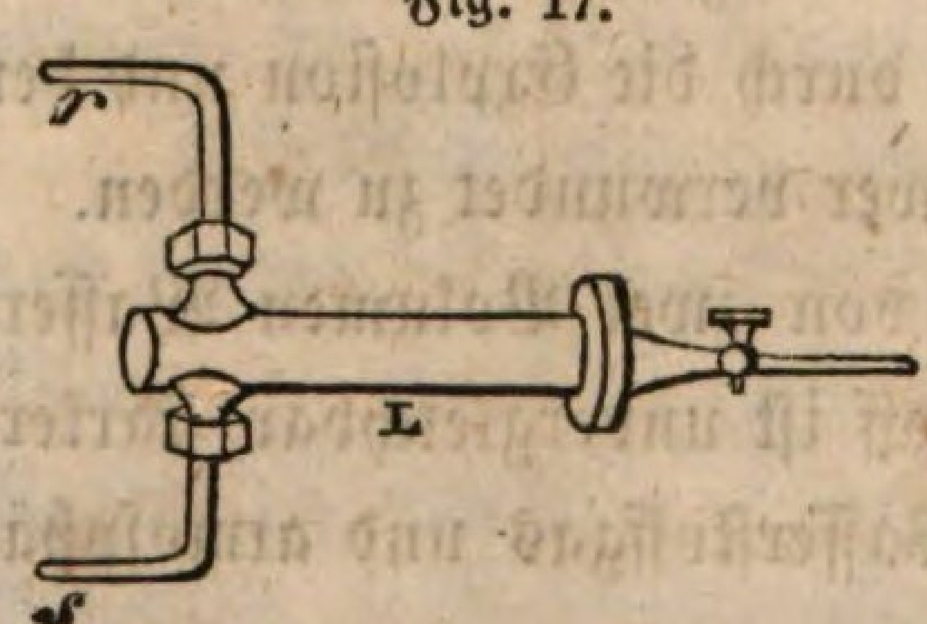
Die Explosion einer Mischung von zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volumen Sauerstoff ist unvergleichbar stärker, als die entsprechende Mischung aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft.

Die Flamme des Wasserstoffs ist wenig leuchtend, erzeugt aber starke Hitze, welche ganz besonders intensiv wird, wenn man die Verbrennung durch reinen Sauerstoff nährt. Dieses Experiment läßt sich leicht mit Hülfe eines Gasometers anstellen (Fig. 3): es reicht hin, die Mündung der Röhre *c* in die Flamme des Wasserstoffgases gehen zu lassen; die Flamme wird dadurch viel kleiner, weil die Gasverbrennung in einem viel engern Raume von Statten geht. Man vermehrt oder vermindert willkührlich die Stärke des Stroms, indem man den Hahn mehr oder weniger öffnet. Wenn

die Gasflamme den geringsten Umfang zeigt, so ist die Sauerstoffmenge die geeignetste. Die Flamme des Wasserstoffgases, wenn sie mit Sauerstoff gespeist wird, bringt die höchste Temperatur hervor, welche man bis jetzt durch Verbrennung hat erzeugen können; sie verursacht das Schmelzen von Körpern, welche, wie der Kalk, in der höchsten Temperatur, die wir in unsern Oefen erzeugen können, nicht die geringste Veränderung erleiden.

§. 50. Man hat verschiedene Apparate ersonnen, um diese Verbrennung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffgase hervorzubringen. In einige derselben leitet man das Gemisch in entsprechenden Verhältnissen unter starkem Drucke, um davon eine große Menge in einem kleinen Raume zu haben. So ist z. B. die Lampe von Newmann eingerichtet. Allein diese Vorrichtung ist mit großen Gefahren der Explosion verbunden. In andern derartigen Apparaten, wie man sich derselben gegenwärtig bedient, bewahrt man das Gas getrennt auf und läßt es nur in geringer Entfernung von der Mündung des Brenners zusammentreten; man ist hierdurch vor jeder Gefahr der Explosion geschützt. Zu diesem Zweck bedient man sich zweier dem in Figur 3 dargestellten ähnlicher Gasometer, von denen das eine Sauerstoff, das andere Wasserstoffgas enthält. Zwei Röhren *r* und *s* sind an den Ansatzstücken *c* der Gasometer befestigt und führen die Gase in eine einzige Messingröhre *L* (Fig. 17), welche eine Menge an einander gereihter Scheiben aus dünnem Metallblech enthält, und in einen Brenner endigt, dessen Spitze mit einem Platinansatz versehen ist. Man öffnet die Hähne *b* der beiden Gasometer, so daß in den mit Wasserstoff gefüllten noch einmal so viel Wasser einfließt, als in den Sauerstoff enthaltenden. Diese Stellung der Hähne wird vorher bestimmt, als die Gasometer noch mit Luft gefüllt waren, und verursacht keine Schwierigkeit, wenn die Röhren *g* und *h*, welche den Wasserstand anzeigen, graduirt sind. Um die entsprechende Oeffnung der Hähne wieder zu finden,

Fig. 17.

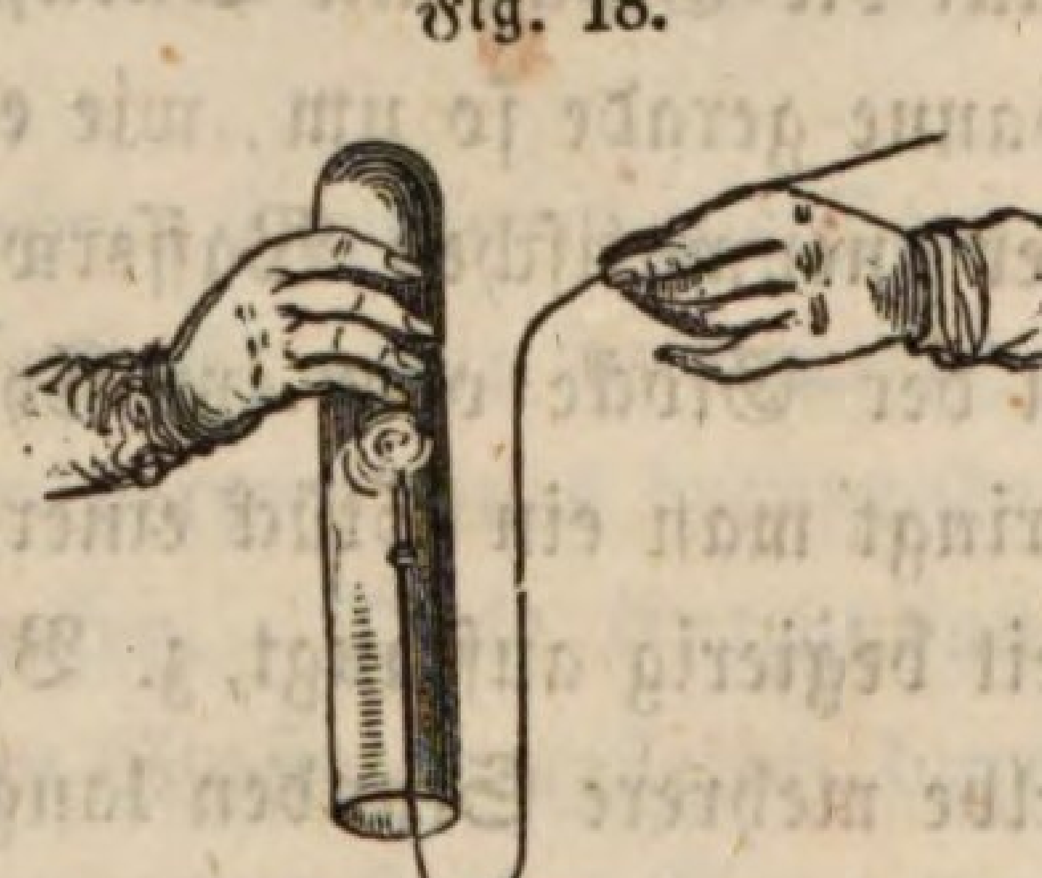


ist am Griffe jedes Hahnes eine Nadel angebracht, welche auf einer Gradeintheilung eines Zifferblattes die jedesmalige Stellung anzeigt. Wenn die entsprechende Oeffnung der Hähne ein für alle Mal bestimmt ist, reicht es hin, um alle Mal dieselbe Ausflußgeschwindigkeit zu haben, den Hahn so zu drehen, daß der Zeiger auf derselben Stelle des Zifferblattes steht.

Wenn man den brennenden Gasstrom auf ein Stück Kreide richtet, so wird diese weiß glühend und bringt ein außerordentlich lebhaftes Licht hervor, welches den Namen des Drummond'schen Lichtes erhalten hat.

§. 51. Das Wasserstoffgas kann, obgleich es selbst brennbar ist, die Verbrennung anderer Körper nicht unterhalten. Um dies zu zeigen, schließt man mit einer Scheibe von Spiegelglas die gut abgeschliffene Oeffnung eines Wasserstoffgas enthaltenden Cylinders auf der pneumatischen Wanne und hebt denselben, ohne ihn umzukehren, in die Höhe; man hat sich nebenbei ein kleines Stück Wachsstock am Ende eines umgebogenen Eisendrahtes, wie aus Fig. 18 ersichtlich ist, zurechtgelegt. Man öffnet durch Wegziehen theilweise den Cylinder und bringt so schnell als möglich den angebrannten Wachsstock in die Mitte desselben hinein; das Wachslicht verlöscht augenblicklich.

Fig. 18.



Man hat bisweilen Versuche mit Gasen anzustellen, welche vollkommen trocken sein müssen: diese sammelt man nicht über Wasser, sondern in einer Quecksilberwanne auf. Diese Wannen sind gewöhnlich aus Marmor oder einem sonst entsprechend harten Steine geschnitten, die kleinern nicht selten aus Porzellan oder aus Gußeisen angefertigt. Man gibt ihrem Innern eine Form, welche die geringste Quantität Quecksilber erfordert und doch an einzelnen Stellen eine Tiefe hat, welche ihren Zwecken entspricht. Die Figuren 19 und 20 zeigen zwei vertikale Durchschnitte einer Quecksilberwanne von Marmor; die Fig. 19 gibt den Längendurchschnitt,

Fig. 19.

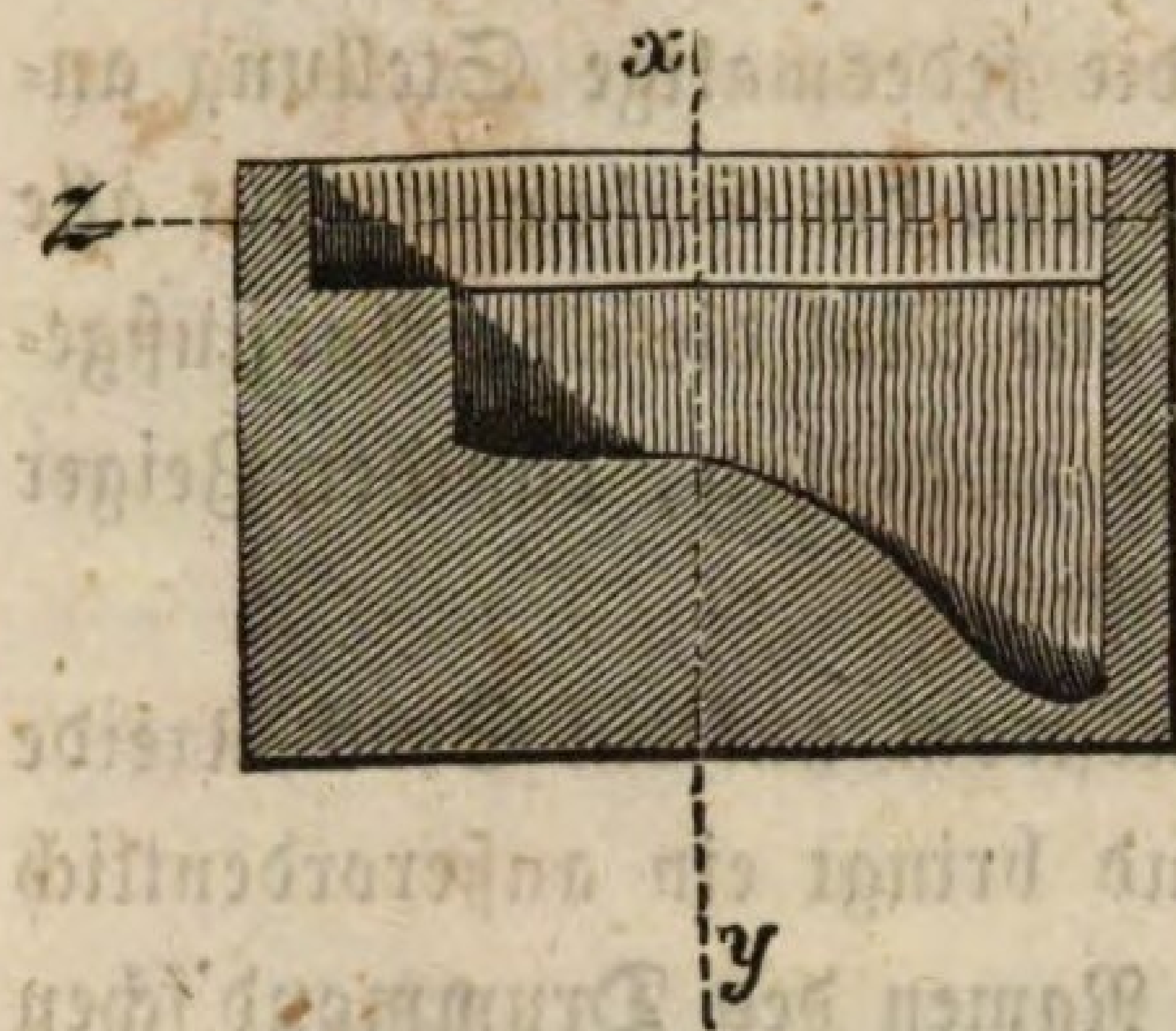
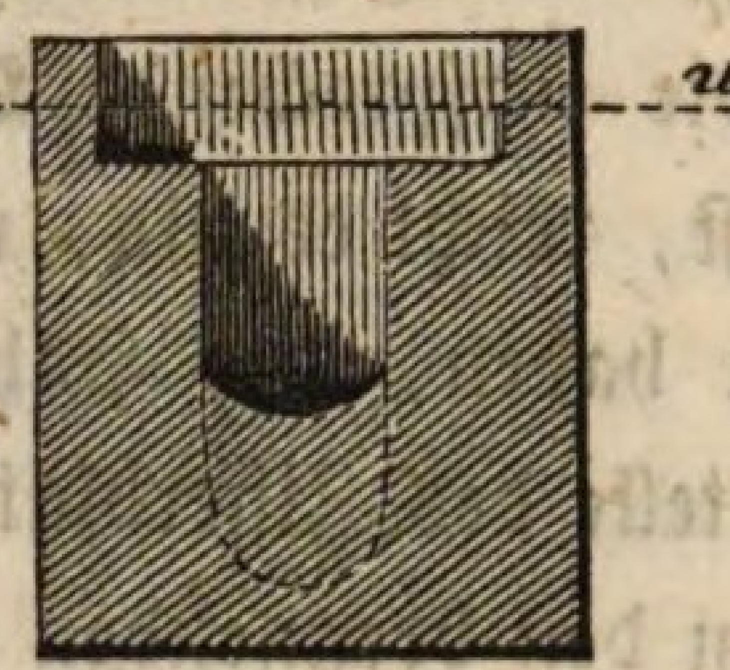


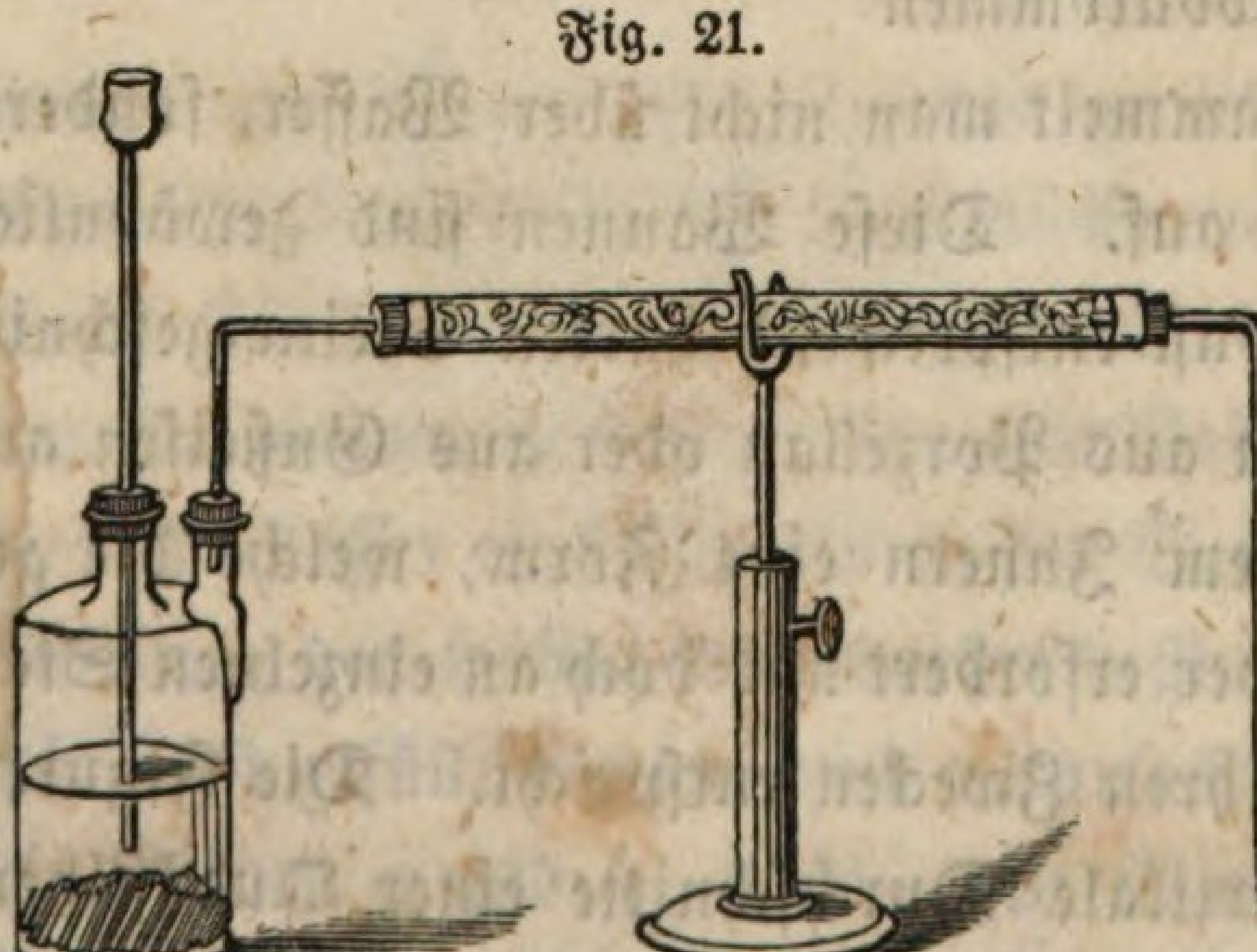
Fig. 20.



die Fig. 20 einen Querdurchschnitt in der Ebene xy. Die Linie $z\ w$ markirt den Quecksilberstand.

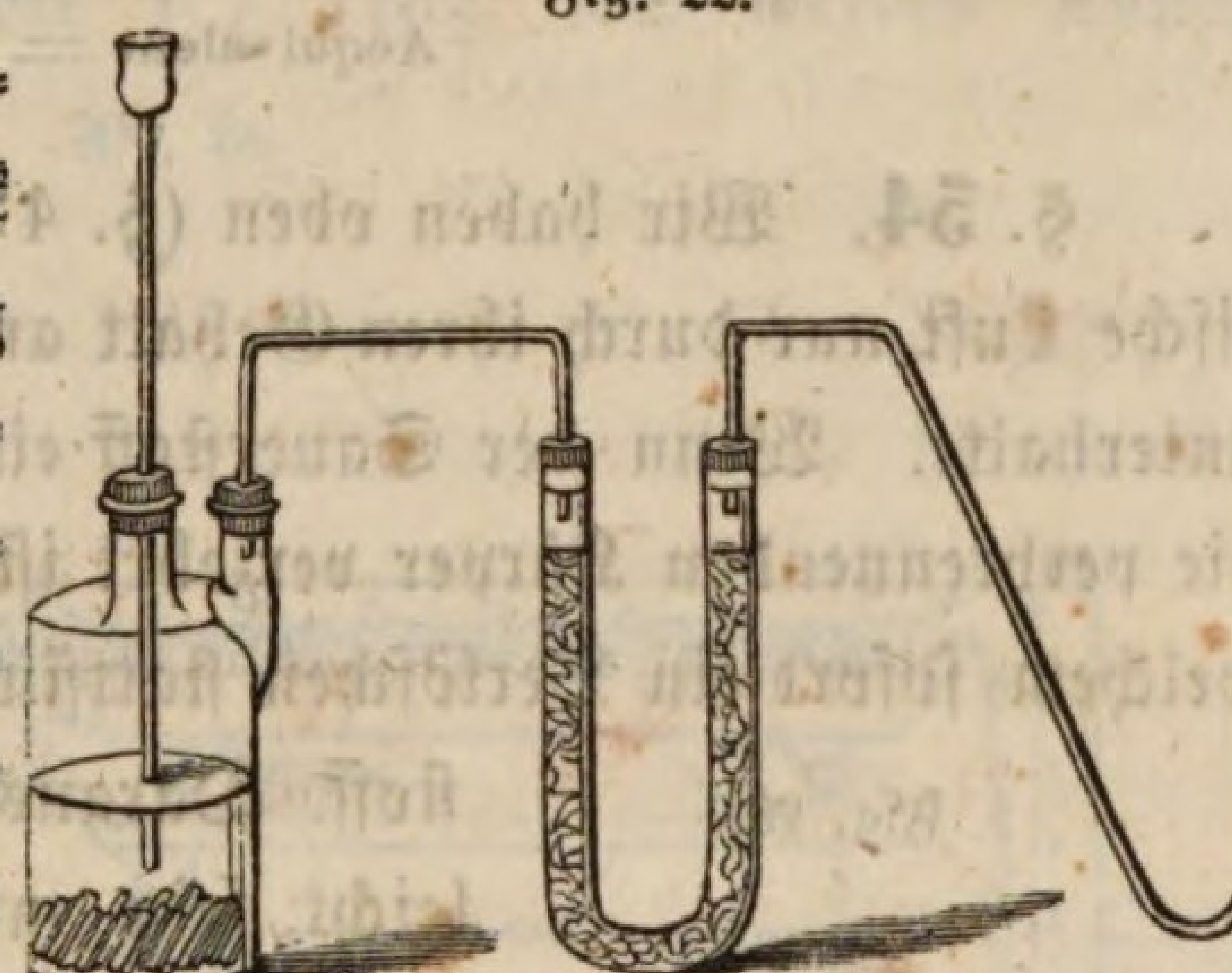
§. 52. Die Glocken und Cylinder, in welchen man das Gas auffammeln will, müssen vorher vollkommen gut getrocknet werden. Um eine Glocke oder einen Cylinder zu trocknen, erhitzt man denselben über glühenden Kohlen unter fortwährendem Umdrehen, um ihm eine gleichmäßige Temperatur zu geben; hierbei bläſ't man wiederholt mit einem gewöhnlichen Blasebalge, an dessen Mündung eine Glasröhre angebracht ist, welche die erforderliche Länge besitzt, um mit derselben in das Innere der Glocke oder des Cylinders gelangen zu können, in das zu trocknende Gefäß hinein. Man füllt die Glocke mit Quecksilber und dreht sie auf der Quecksilberwanne gerade so um, wie es (§. 36) bereits bei der Beschreibung der pneumatischen Wasserwanne angegeben worden ist. Um das in der Glocke oder im Cylinder angesammelte Gas zu trocknen, bringt man ein Stück einer Substanz hinein, welche die Feuchtigkeit begierig aufsaugt, z. B. ein Stück Chlorcalcium, und läßt dasselbe mehrere Stunden lang darin seine Wirkung äußern. In andern Fällen trocknet man das Gas, bevor man es in die Glocke bringt; zu diesem Zweck läßt man es, bei seinem Austreten aus dem Entwickelungsapparate, durch eine Röhre *E* streichen, welche mit Bruchstücken von Chlorcalcium angefüllt ist.

Fig. 21.



Ebenso kann man auch das Gas mittelst concentrirter Schwefelsäure trocknen, ein Körper, welcher außerordentlich begierig die Feuchtigkeit aufsaugt und bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre keine bemerkbaren Dämpfe entwickelt. Die bequemste Methode diese trocknende Substanz anzuwenden, besteht darin, daß man Bimsteinstückchen sich mit derselben ansaugen läßt, welche man in ein Uförmig gebogenes Rohr (Fig. 22) bringt. Der Bimstein muß für diesen Zweck einer besondern Behandlung unterworfen werden. Da derselbe sehr häufig geringe Mengen Chlorverbindungen enthält, die in Berührung mit der Schwefelsäure Dämpfe von Salzsäure entwickeln, welche sich mit dem Gase vermengen würden, so glüht man ihn vorher in einem Schmelztiegel stark aus. Die Chlorverbindungen werden hierdurch vollständig zersetzt und in schwefelsaure Salze umgewandelt.

Fig. 22.



§. 53. Die Entzündung des explosiven Gemenges aus Sauerstoff und Wasserstoff, oder die des Wasserstoffs allein in atmosphärischer Luft, erfolgt nicht blos bei Annäherung eines brennenden Körpers oder durch den elektrischen Funken. Diese Entzündung findet auch noch bei Gegenwart gewisser Stoffe, vorzüglich durch Platinschwamm,*) in gewöhnlicher Temperatur statt. Wenn man in ein Probierglas, welches ein Gemenge von zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volumen Sauerstoffgas enthält, ein Stückchen Platinschwamm wirft, so erfolgt augenblickliche Explosion. Wird in gewöhnlicher Atmosphäre auf Platinschwamm ein Strom Wasserstoffgas gerichtet, so wird das Platin weißglühend und das Gas entzündet sich augenblicklich. Das Verhalten des Platins unter

*) Das lockere, schwammige Platinpulver, welches man durch Zersetzen einiger Platinverbindungen in der Hitze erhält, führt den Namen Platinschwamm, Platinmoor.

diesen Umständen ist noch nicht vollständig erklärt; man bedient sich des Platinmoors zu den bekannten Döbereiner'schen Wasserstoffgas-Feuerzeugen.

---

3. Stickstoff.*)

Aequivalent = 175,0.

§. 54. Wir haben oben (§. 42) bemerkt, daß die atmosphärische Luft nur durch ihren Gehalt an Sauerstoff die Verbrennung unterhalte. Wenn der Sauerstoff einer gewissen Luftmenge durch die verbrennenden Körper verzehrt ist, so hinterbleibt ein Gas, in welchem sofort ein Verlöschen stattfindet. Dieses Gas ist Stickstoff. Daraus erfolgt, daß seine Darstellung leicht sein müsse. Man bringt auf das Wasser einer pneumatischen Wanne (Fig. 23) ein Korkstück, auf welches ein Porzellanschälchen gesetzt wird; in dieses Schälchen legt man ein Stück Phosphor, welcher mit einem brennenden Span angezündet wird, und bedeckt dieses Schälchen sofort mit einer größeren Glasglocke, welche man einige Centimeter unter das Wasser tauchen läßt. Die Verbrennung schreitet im abgeschlossenen Luftvolum weiter, bis der Sauerstoff darin durch Vereinigung mit dem Phosphor verschwunden ist. Das Product dieser Vereinigung ist Phosphorsäure, welche sich im Wasser löst. Wenn das Gas abgekühlt und der Phosphor verschwunden ist, so bemerkt man, daß das Luftvolum sich bedeutend vermindert und ungefähr bis auf $^4/_5$ reducirt hat.

Fig. 23.



Wenn man nur geringe Mengen Stickstoff bedarf, so kann man die atmosphärische Luft mittelst Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur ihres Sauerstoffs berauben. Es reicht hin, eine Phos-

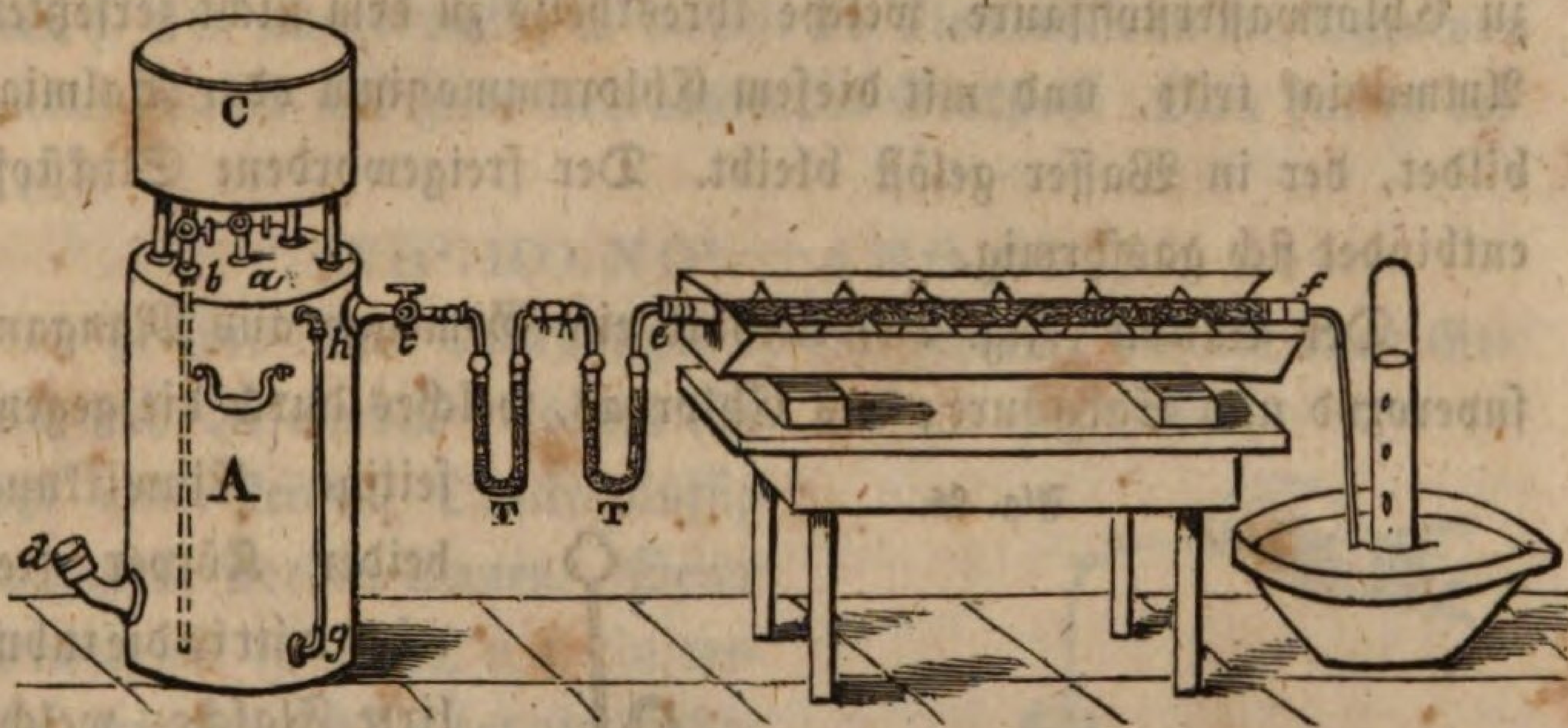
---

*) Stickstoff heißt im Lateinischen: Nitrogenium, weil er mit dem Sauerstoff die bekannte Salpetersäure bildet, welche mit Kali den Kalisalpeter, und mit Natron den Chilisalpeter erzeugt; Nitrum heißt der Salpeter.

phorstange 24 Stunden lang unter einer mit Luft gefüllten Glocke über Wasser stehen zu lassen.

§. 55. Das Kupfer entzieht ebenfalls der Luft, wenn es rothglühend ist, vollständig ihren Sauerstoff. Man erhält leicht einen Strom reines Stickstoffgas, wenn man ein Gasometer, wie das (in §. 38) beschriebene, zur Disposition hat. In eine schwer schmelzbare Glasröhre *e f* (Fig. 24) werden Kupfer-

Fig. 24.



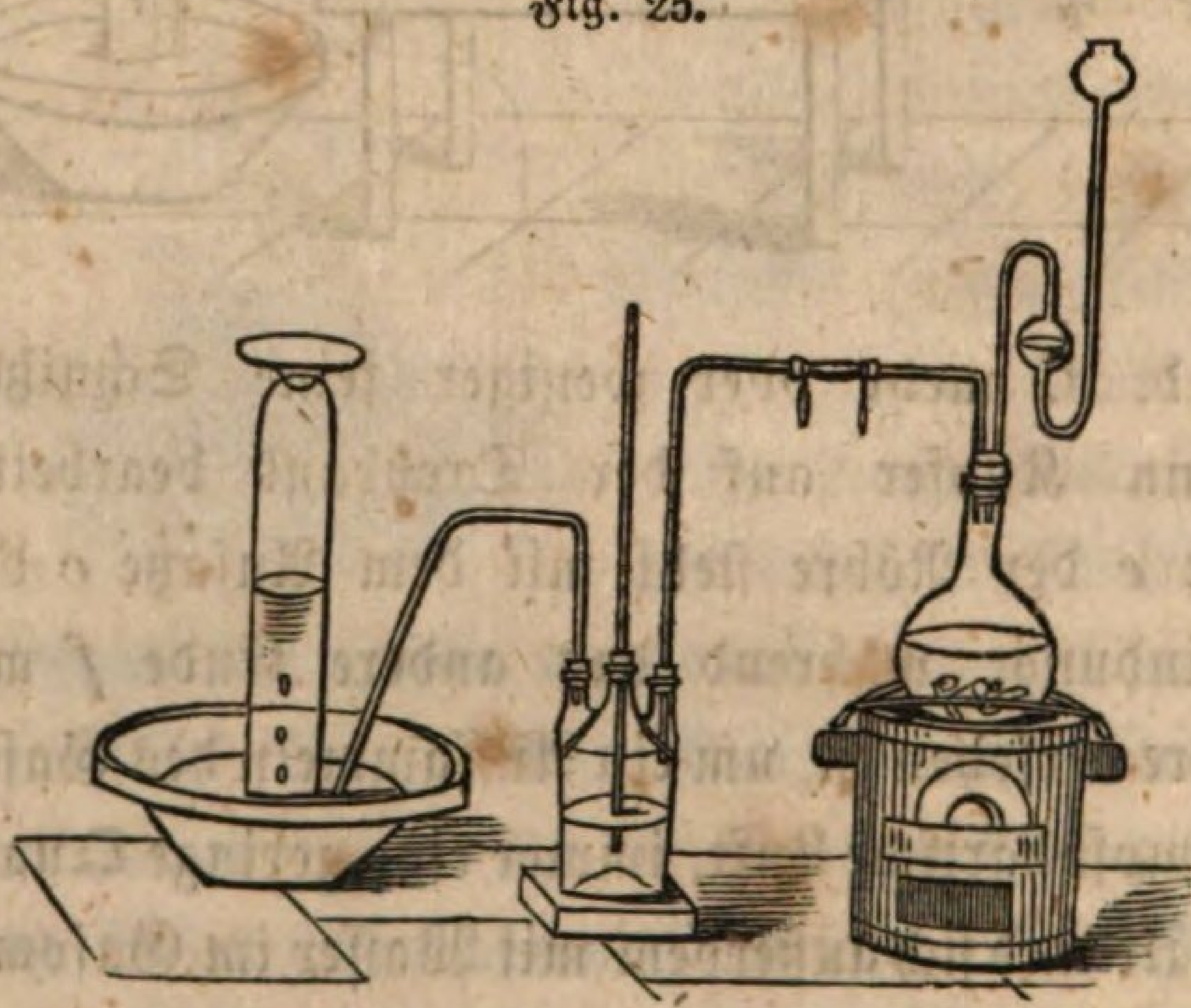
drehspäne gebracht, d. i. mehr oder weniger feine Schnitzel, welche abfallen, wenn Kupfer auf der Drehbank bearbeitet wird; das eine Ende *e* der Röhre steht mit dem Ansatze *c* des Gasometers in Verbindung, während das andere Ende *f* mit einem Gasleitungsrohre versehen ist, um ein Auffammeln des Gases zuzulassen. Da die atmosphärische Luft, immer eine geringe Quantität Kohlensäure enthält und sich außerdem mit Wasser im Gasometer sättigt, so muß man, wenn das Stickgas in vollkommen reinem Zustande erhalten werden soll, diese Luft vor ihrem Eintritt in das mit Kupfer gefüllte Rohr, durch ein Uförmig gebogenes Rohr, welches mit Bimstein gefüllt ist, der kaustische, die Kohlensäure absorbirende Kalilauge aufgesaugt hat, und hierauf durch ein zweites dergleichen gehen lassen, welches zur Zurückhaltung des Wassers Bimsteinstücke enthält, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet worden sind. Die Glasröhre *e f*, welche die Kupferspäne enthält, befindet sich in einem kleinen länglichen Ofen von Eisenblech, worin sie bis zum Rothglühen der Röhre erhitzt werden

kann; man umwickelt die Röhre mit dünnem Messingblech, um ein Biegen derselben zu verhindern.

§. 56. In den Laboratorien bereitet man jedoch das Stickstoffgas gewöhnlich nach einer andern Methode, nach welcher es ebenfalls sehr rein erhalten wird; man zersetzt nämlich Ammoniak mittelst Chlor. Ammoniak ist aus Wasserstoff und aus Stickstoff zusammengesetzt; ein Theil des Ammoniaks wird durch Chlor zersetzt; letzteres verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoffsäure, welche ihrestheils zu dem nicht zersetzten Ammoniak tritt, und mit diesem Chlorammonium oder Salmiak bildet, der in Wasser gelöst bleibt. Der freigewordene Stickstoff entbindet sich gasförmig.

Der Ballon (Fig. 25) enthält ein Gemenge aus Mangansuperoxyd und Salzsäure; das Chlorgas, welches durch die gegenseitige Einwirkung beider Körper frei wird, tritt in die tubulirte Flasche, welche zur Hälfte mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak gefüllt ist; es verliert sofort seine gelbe Färbung, und es entwikkeln sich aus der Flüssigkeit eine Menge Blasen von Stickstoff, welche man ansammeln kann, sobald die atmosphärische Luft vollkommen aus dem Apparat verdrängt worden ist.

Fig. 25.



Dieser Versuch ist nicht mit der geringsten Gefahr verknüpft, sobald die ammoniakalische Löschung einen Ueberschuß an Ammoniak enthält; fährt man aber mit der Chlorentwickelung so lange fort, daß das Ammoniak vollständig in Salmiak umgewandelt worden ist, so wirkt das Chlor auf diesen ein, und veranlaßt die Entstehung einer außerordentlich gefährlichen Verbindung, welche wir später unter dem Namen Chlorstickstoff kennen lehren werden. Die-

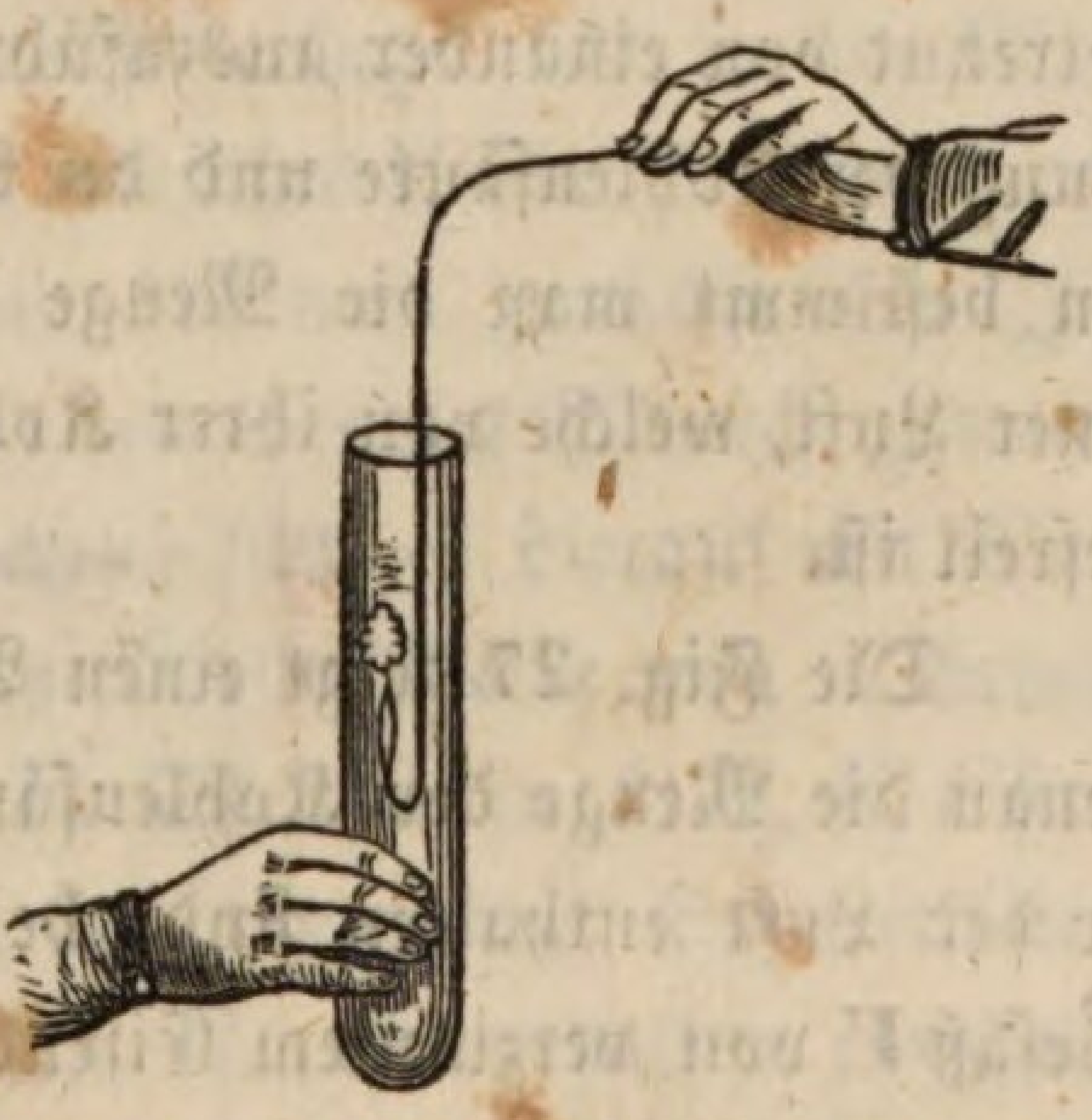
ser Körper zeigt sich in Form von gelben, öligen Tröpfchen; man muß seine Entstehung mit aller Sorgfalt vermeiden, denn es ist einer der detonnirendsten Körper, welche wir kennen.

Man kann sich ebenso leicht sehr reines Stickstoffgas in großer Menge verschaffen, wenn man in einem Glasballon eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak bis zum Kochen erhitzt; dieses Salz zerfällt alsdann in Wasser und in Stickstoff. Die Zusammensetzung des salpetrigsauren Ammoniaks ist durch die Formel $NH^3 . HO + NO^3$ ausgedrückt; es enthält die Elemente von vier Aequivalenten Wasser und zwei Aequivalenten Stickstoff. Man hat in der That:

$$NH^3 . HO . NO^3 = 4\,HO + 2\,N.$$

§. 57. Das Stickstoffgas ist eine farblose Luftart, ohne Geruch und Geschmack. Es hat bis jetzt unter keinem Drucke flüssig dargestellt werden können. Seine Dichtigkeit ist 0,9713, d. i. ein wenig geringer, als die der atmosphärischen Luft. Eine brennende Kerze verlöscht augenblicklich in diesem Gase (Fig. 26).

Fig. 26.



Die lebendigen Geschöpfe können nicht im Stickstoffgase existiren; sie sterben darin aus Mangel an Sauerstoff, eines für die Respiration unentbehrlichen Gases; dieser Eigenschaft verdankt der Stickstoff im Französischen seinen Namen azote, vom Griech. α = Entziehungspartikel und $\zeta\omega\acute{\eta}$ = Leben. Uebrigens muß bemerkt werden, daß der Stickstoff offenbar keinen direct nachtheiligen Einfluß auf die Organe der lebenden Wesen ausübt, weil $^4/_5$ der Luft aus ihm bestehen. Das Wasser löst nur eine geringe Menge Stickgas auf, ungefähr $\frac{25}{1000}$ seines Volumens; mit andern Worten, 1 Liter Wasser löst 25 Kubikcentimeter Stickstoffgas, oder 1 Kilogramme Wasser löst 0,031 Gramme auf.

Atmosphärische Luft.

§. 58. Die atmosphärische Luft*) besteht wesentlich aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, und zwar nach der Erfahrung in einem überall auf der Erde gleichen Verhältnisse. Sie enthält außerdem geringe Mengen Kohlensäure und eine abwechselnde Menge Wasserdämpfe. Die Luft enthält nächstdem kaum bemerkbare Mengen einiger anderer Gasarten oder Dämpfe, welche ihre Entstehung der Zersetzung vegetabilischer und animalischer Substanzen verdanken.

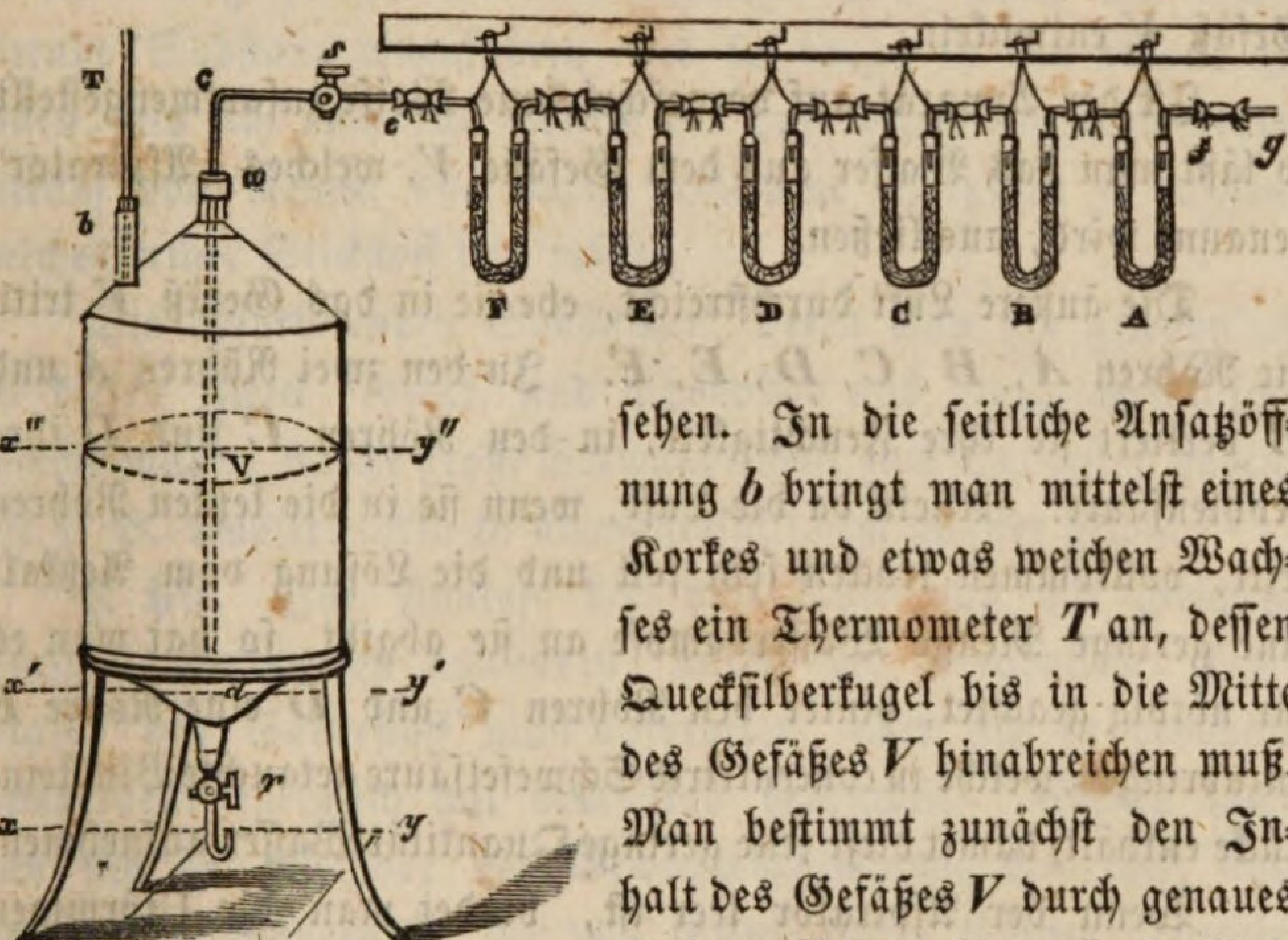
Wir wollen sofort einige Methoden beschreiben, nach welchen man die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ermitteln kann. Diese Luftanalysen zerfallen immer in zwei Theile, welche man getrennt von einander auszuführen hat. Die erste hat die Bestimmung der Kohlensäure und der Wasserdämpfe zum Zweck; im zweiten bestimmt man die Menge des Stickstoffs und Sauerstoffs in einer Luft, welche von ihrer Kohlensäure und ihren Wasserdämpfen befreit ist.

Die Fig. 27 zeigt einen Apparat, mit dessen Hülfe man sehr genau die Menge der Kohlensäure und der Wasserdämpfe, welche in der Luft enthalten sind, bestimmen kann. Ein cylindrisches Gefäß *V* von verzinntem Eisenblech und einem Inhalte von etwa 50—100 Liter, wird von einem Dreifuße getragen, der in einer Wanne steht, welche das ganze in dem Gefäße *V* befindliche Wasser aufnehmen kann. Dieses Gefäß ist an seinem untern Theile mit einem Hahne *r* versehen, welcher sich an einem Ansatz von ungefähr einem Decimeter Länge befindet; letzterer ist an seiner Spitze zurückgebogen. Außerdem befinden sich noch oben am Gefäße zwei Ansätze *a* und *b*. In dem in der Mitte befindlichem Ansatze befe-

*) Die atmosphärische Luft wurde von den Alten als eins der vier Elemente der Natur angesehen. Diese irrige Meinung herrschte, ohne bestritten zu werden, bis gegen Ende des XVIII. Jahrhunderts. Lavoisier hat zuerst auf eine unbestreitbare Weise gezeigt, daß die Luft ein Gemenge von Gasen ist, welche verschiedene Eigenschaften besitzen, und er ist dahin gekommen, das Verhältniß, nach welchen sie gemengt sind, annähernd zu bestimmen.

stigt man mit einem Metallpfropfen und etwas weichem Wachse eine Metallröhre *a d*, welche an beiden Enden offen ist; diese Röhre ist bei *c* rechtwinkelig gebogen und mit einem Hahne *s* versehen.

Fig. 27.



In die seitliche Ansatzöffnung *b* bringt man mittelst eines Korkes und etwas weichen Wachses ein Thermometer *T* an, dessen Quecksilberkugel bis in die Mitte des Gefäßes *V* hinabreichen muß. Man bestimmt zunächst den Inhalt des Gefäßes *V* durch genaues Aichen; füllt es hierauf mit Wasser und bringt an den Röhrenansatz *C* eine Reihe von Uförmig gebogenen Röhren *A, B, C, D, E, F*. Die Röhren *A, B, E, F* sind mit Bimsteinstücken gefüllt, welche in concentrirter Schwefelsäure getränkt worden waren; die Röhren *C, D* enthalten ebenfalls Bimstein, der sich voll caustischer Kalilauge gesaugt hat; an der Röhre *A* endlich befestigt man ein langes Rohr *Fg*, welches außerhalb des Laboratoriums, in der Entfernung, aus der man die Luft haben will, letztere auffsaugt.

Die Uförmigen Röhren, welche den in Schwefelsäure und Aetzlauge getauchten Bimstein enthalten, sind an beiden Enden mit gut schließenden Korken versehen, durch die luftdicht rechtwinkelig gebogene Röhrchen gehen, wie aus Figur 27 ersichtlich ist. Die einzelnen Röhren sind unter einander mit Caoutschucröhrchen verbunden, die mit seidenen Schnuren fest und luftdicht an das Glas angebunden sind.

Die zwei Röhren *A* und *B* sind zusammen gewogen; ebenso

hat man das Gewicht der Röhren *C*, *D* und *E* gemeinschaftlich bestimmt. Die Röhre *F* hat man nicht nöthig zu wiegen, sie bleibt immer mit dem Apparat verbunden, und dient nur, um zu verhindern, daß in die Röhre *E* Wasserdämpfe treten, welche sich im Gefäß *V* entwickeln.

Ist der Apparat auf vorgeschriebene Weise zusammengestellt, so läßt man das Wasser aus dem Gefäße *V*, welches „Aspirator" genannt wird, ausfließen.

Die äußere Luft durchstreicht, ehe sie in das Gefäß *V* tritt, die Röhren *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*. In den zwei Röhren *A* und *B* verliert sie ihre Feuchtigkeit, in den Röhren *C* und *D* ihre Kohlensäure. Allein da die Luft, wenn sie in die letzten Röhren tritt, vollkommen trocken sein soll und die Lösung vom Aetzkali eine geringe Menge Wasserdämpfe an sie abgibt, so hat man es für nöthig geachtet, hinter den Röhren *C* und *D* eine Röhre *E* anzubringen, welche in concentrirte Schwefelsäure getauchte Bimsteinstücke enthält, damit diese jene geringe Quantität Wasser aufnehmen.

Wenn der Aspirator leer ist, bindet man die Uförmigen Röhren ab und wiegt von Neuem *A* und *B* und ebenso gemeinschaftlich die Röhren *C*, *D*, *E*. Die Gewichtszunahme, welche diese Röhren durch den Versuch erhalten haben, gibt für *A* und *B* die Menge der Wasserdämpfe und für *C*, *D*, *E* die Menge der Kohlensäure, welche in der den Apparat durchstrichenen atmosphärischen Luft enthalten war.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die freie atmosphärische Luft eine Quantität Kohlensäure enthält, welche von 4—6 Tausendtel variirt. In Betreff der Wasserdämpfe ist zu bemerken, daß die Mengen dieser innerhalb umfassender Grenzen variiren, je nach dem Grade der Temperatur und ihrem Sättigungszustande.

§. 59. Gesetzt nun, die Luft sei ihrer Kohlensäure beraubt und von ihren Wasserdämpfen befreit, so schreitet man zur Untersuchung ihres Gehalts an Stickstoff und an Sauerstoff. Dies kann nach verschiedenen Methoden geschehen. Wir wollen die einfachsten derselben beschreiben.

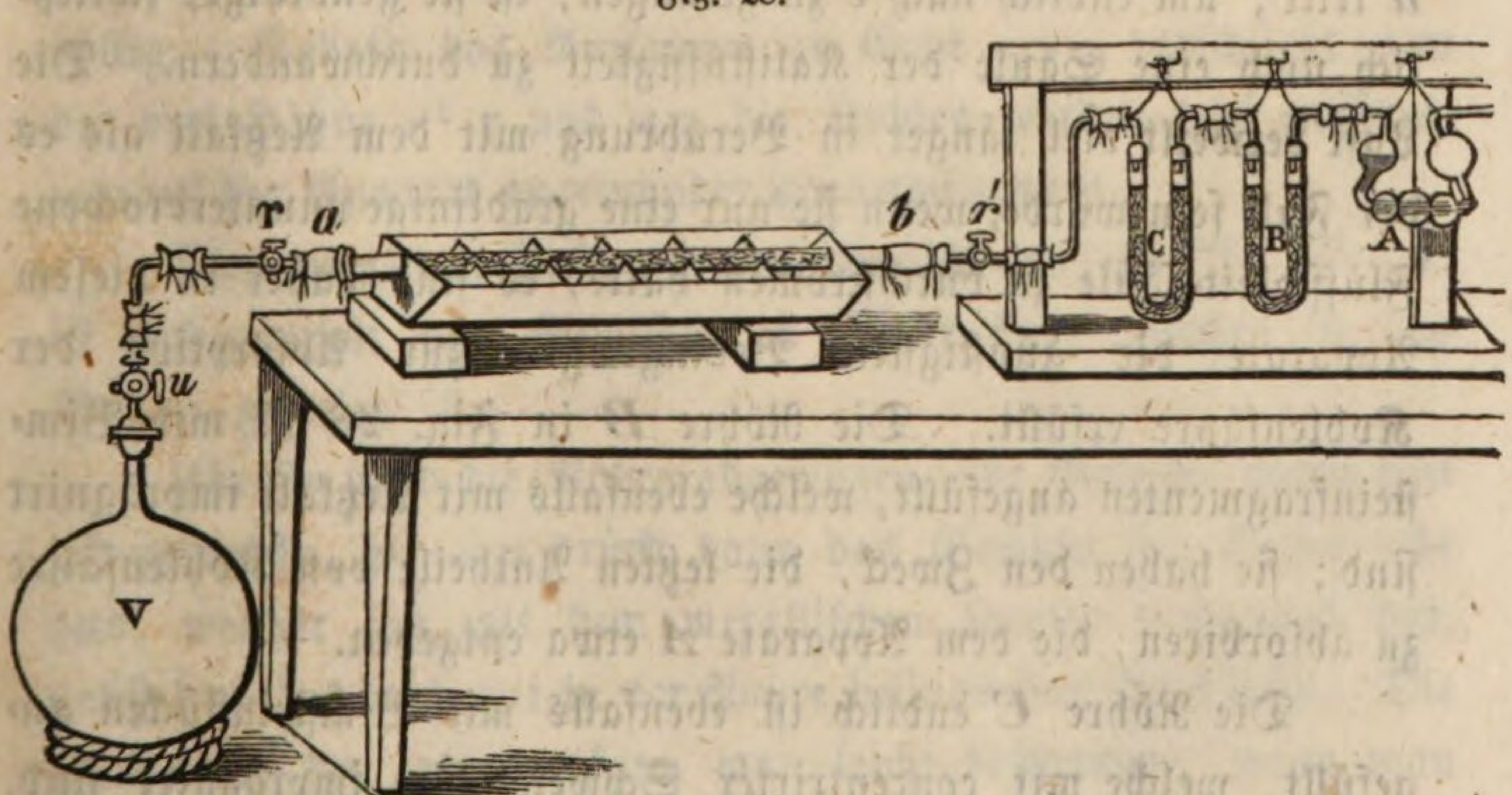
Mehrere Substanzen absorbiren den Sauerstoff der Luft, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur. Es würde also hinreichen zur analytischen Untersuchung der Luft, in ein bestimmtes in einer eingetheilten Glocke befindliches Luftvolum, die absorbirende Substanz einzuführen und so lange in der Glocke zu lassen, als sich noch das Volum der Luft bemerklich vermindert, hierauf von Neuem das übrig gebliebene Volumen zu messen, welches reiner Stickstoff sein müßte.

Die absorbirenden Substanzen, deren man sich gewöhnlich für diesen Zweck bedient, sind Phosphor und einige metallische Verbindungen, welche große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie z. B. Kupferchlorid in ammoniakalischem Wasser gelöst.

§. **60.** Zur Analyse der Luft kann man mit gleichem Vortheil Substanzen anwenden, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff nicht absorbiren, aber sich in erhöhter Temperatur energisch mit demselben verbinden. Ebenso kann man sich der Methode der Gewichtsbestimmung bedienen, und sowohl den Sauerstoff, der von irgend einem Körper absorbirt worden ist, als auch den frei gebliebenen Stickstoff abwägen.

In Fig. 28 ist der Apparat dargestellt, dessen man sich im letzterwähnten Falle bedient: *a b* ist eine schwer schmelzbare Glasröhre,

Fig. 28.

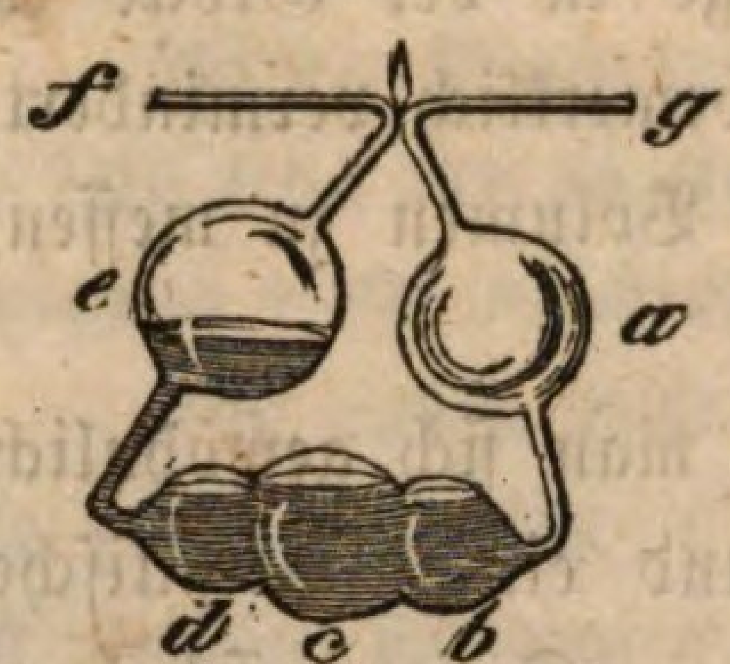


die mit metallischem Kupfer gefüllt und in einen langen Ofen von Eisenblech eingelegt ist, so daß sie ihrer ganzen Länge nach er-

hitzt werden kann. Beide Enden dieser Röhre verbindet man mittelst Caoutschuc mit Hahnröhren *r* und *r*[1].

Das eine Ende *a* der Röhre steht in Verbindung mit einem Glasballon *b*, der ungefähr 20 Liter faßt und durch den Hahn *n* verschlossen werden kann; das andere Ende *b* communicirt mit einer Reihe von Apparaten *A*, *B*, *C*, der Apparat *A*, der sich in Figur 29 in etwas größerem Maßstabe verzeichnet findet, ist bestimmt, die Kohlensäure der Luft zu absorbiren; derselbe führt den Namen des Liebig'schen Kugelapparat's, denn Freiherr von Liebig hat diesen ingeniösen Apparat zusammengestellt, welcher der Hauptsache nach aus drei Kugeln *b*, *c*, *d*, die an ein und derseben Axe sich befinden, und aus zwei desgleichen über ersteren so angebrachten besteht, daß letztere mittelst enger Röhren mit jenen communiciren. Man bringt in diesen Apparat eine Auflösung von Aetzkali, und zwar so, daß die drei untern Kugeln vollständig damit angefüllt werden. Wenn man alsdann durch die Röhre *g* die Luft langsam aussaugt, so tritt dieselbe von außen bei *f* ein und durchstreicht die Lösung von Aetzkali, indem sie zunächst aus der Kugel *b* in die Kugel *c*, von da nach *d* tritt; um endlich nach *e* zu gelangen, ist sie genöthigt, schließlich noch eine Säule der Kaliflüssigkeit zu durchwandern. Die Luft verweilt viel länger in Berührung mit dem Aetzkali als es der Fall sein würde, wenn sie nur eine gradlinige ununterbrochene Flüssigkeitssäule zu durchströmen hätte, es sind daher in diesem Apparate die günstigsten Bedingungen zur Absorption der Kohlensäure erfüllt. Die Röhre *B* in Fig. 28 ist mit Bimsteinfragmenten angefüllt, welche ebenfalls mit Aetzkali imprägnirt sind; sie haben den Zweck, die letzten Antheile von Kohlensäure zu absorbiren, die dem Apparate *A* etwa entgehen.

Fig. 29.



Die Röhre *C* endlich ist ebenfalls mit Bimsteinstücken angefüllt, welche mit concentrirter Schwefelsäure imprägnirt sind, um alle Feuchtigkeit der durchströmenden Luft zurückzuhalten.

Unter den erwähnten Voraussetzungen macht man die Röhre

a b vollkommen luftleer und verschließt die beiden Hähne *r* und r^1 Die luftleere Röhre wird gewogen und ihr Gewicht *p* gefunden. Hierauf wird gleichfalls der Ballon *o* luftleer gemacht und gewogen; sein Gewicht sei *P*.

Sind diese Gewichtsbestimmungen gemacht, so wird der Apparat zusammengestellt und die Röhre *a b* bis zum Rothglühen erhitzt; jetzt öffnet man den Hahn r^1; die äußere Luft tritt in die Röhre *a b*, nachdem sie der Reihe nach die Röhren *A*, *B*, *C* durchstrichen hat, worin sie von ihrer Kohlensäure und ihren Wasserdämpfen befreit worden ist. Diese Luft gibt ihren Sauerstoff an das erhitzte metallische Kupfer ab, während der Stickstoff derselben frei bleibt. Hierauf öffnet man den Hahn *n* des Ballons, und ebenso den Hahn *r* ein wenig, so daß das Gas sehr langsam in den Ballon *b* eintreten kann. Man beurtheilt übrigens den Gang des Aufsaugens leicht dadurch, daß man sein Augenmerk auf die Luftblasen richtet, welche durch den Kugelapparat einströmen; es ist nöthig, daß die Luftblasen nicht zu schnell auf einander folgen. Verlangsamt sich die Aufeinanderfolge der einzelnen Luftblasen zu sehr, was stattfinden muß, wenn die Verschiedenheit zwischen der Elasticität des Gases im Ballon und der äußern Luft sich verringert, so öffnet man den Hahn *r* ein wenig mehr. Beim Ende der Operation öffnet man denselben völlig. Sobald das Aufsaugen zu Ende geht, verschließt man die drei Hähne r^1 *r* und *n*; die Kohlen werden jetzt entfernt, worauf der Apparat auseinander genommen wird.

Man wiegt den Ballon *b*, sein Gewicht sei jetzt P^1; $P^1 - P$ ist unbezweifelt das Gewicht des Stickstoffes, welcher in den Ballon getreten ist.

Ebenso wird die Röhre abgewogen, ihr Gewicht werde jetzt p^1 gefunden, $p^1 - p$ drückt dann das Gewicht des Sauerstoffs aus, welcher sich mit dem metallischen Kupfer verbunden hat, nebst dem des noch mit in der Röhre befindlichen Stickstoffs. Die Quantität des letzteren kann man leicht bestimmen, wenn man die Röhre von Neuem luftleer macht und hierauf ihr Gewicht p^{11} bestimmt; $p^1 - p^{11}$ ist alsdann das Gewicht des Stickstoffs,

welchen man mit der Luftpumpe ausgesaugt hat und $p^{11}-p$ gibt das Gewicht des Sauerstoffs, der sich mit dem metallischen Kupfer verbunden hat.

Als Resultat haben wir schließlich: ein Gewicht Stickstoff

$$(P^1-P)+(p^1-p^{11})$$

und ein Gewicht Sauerstoff

$$p^{11}-p$$

bilden ein Gewicht atmosphärischer Luft, welche vollkommen getrocknet und von ihrer Kohlensäure befreit worden war; dasselbe läßt sich ausdrücken:

$$(P^1-P)+(p^1-p^{11})+(p^{11}-p)=(P^1-P)+(p^1-p).$$

Daraus läßt sich mittelst einer einfachen Proportion leicht berechnen, wie viel in hundert Gewichtstheilen atmosphärischer Luft Sauerstoff und Stickstoff vorhanden ist; sind die Dichtigkeiten des Sauerstoffs und des Stickstoffs bekannt, so läßt sich eben so leicht das Volumverhältniß beider Gase in der Luft genau bestimmen.

Wenn wir uns mit der Analyse des Wassers beschäftigen werden, wollen wir eine andere Methode beschreiben, welche unter dem Namen des eudiometrischen Prozesses bekannt, und bequem auszuführen ist; mittelst derselben bestimmt man die Menge des Sauerstoffs, welche in der Luft enthalten ist, durch die Quantität Wasserstoff, die dieser Sauerstoff zu verbrennen im Stande ist.

Aus einer Vielzahl von Analysen hat man mit Gewißheit ersehen, daß die atmosphärische Luft im Mittel zusammengesetzt ist aus:

Sauerstoff	20,9
Stickstoff	79,1
	100,0 dem Volum nach

aber aus:

Sauerstoff	23,1
Stickstoff	76,9
	100,0 dem Gewichte nach.

Atmosphärische Luft in weit von einander entfernten und

in verschiedener Höhe gelegenen Orten gesammelt, hat kaum bemerkbare Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung gezeigt.

§. 61. Die große Uebereinstimmung, welche man in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bemerkt hat, ist für einige Chemiker Veranlassung gewesen, die Luft nicht als ein bloses Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff anzusehen, sondern als eine wirkliche chemische Verbindung beider Gase. Wir wollen die hauptsächlichsten Gründe angeben, welche das Irrthümliche dieser Ansicht zeigen und beweisen, daß Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft einfach gemengt sind.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß sich zwei Gase immer nach einfachen Volumenverhältnissen verbinden. Das einfachste Verhältniß, welches sich am meisten der Zusammensetzung, wie sie directe Analysen für die atmosphärische Luft ergeben haben, nähern dürfte, ist folgendes:

$^1/_5$ Sauerstoff	oder	20,00
$^4/_5$ Stickstoff	oder	80,00
		100,00

Die Zahlen entfernen sich viel zu sehr von den Resultaten der Analyse, als daß es möglich wäre, diesen Unterschied Irrthümern beim Experimentiren zuzuschreiben; zumal als die Analysen der Luft, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, immer zu ein und demselben Resultate geführt haben.

Wenn sich zwei Gase verbinden, so findet dies immer unter Wärmeentwickelung statt; es ist aber keine Temperaturveränderung bemerkbar, wenn beide Gase, Sauerstoff und Stickstoff, gemengt werden; wenn man die beiden Gase in demselben Verhältnisse, wie sie in der Luft auftreten, vereinigt, so erhält man ein Gasgemenge, welches in allen Beziehungen mit unserer atmosphärischen Luft identisch ist.

Allein der am meisten überzeugende Beweis, daß die Luft ein einfaches Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist, ergibt sich aus dem Verhalten derselben zum Wasser. Wenn Wasser längere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesen ist, so enthält es immer eine gewisse Quantität davon in Lösung,

und wir werden weiter unten (§. 92.) die Methode beschreiben, nach welcher man dieselbe daraus abscheiden und sammeln kann. Wenn die Luft in der That eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff wäre, so müßte der im Wasser aufgelöste Antheil derselben ganz die nämliche Zusammensetzung zeigen, wie die in der freien Atmosphäre befindliche. Wenn im Gegentheil die Luft nur ein einfaches Gemenge beider Gase ist, so müßte, da Sauerstoff und Stickstoff nicht denselben Grad von Löslichkeit zeigen, die Zusammensetzung des im Wasser gelösten Gases von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft verschieden sein. Letztere Thatsache wird durch die Analyse dieser Gasarten bestätigt.

§. 62. Die atmosphärische Luft ist unausgesetzt chemischen Einflüssen unterworfen, welche insgesammt das Bestreben haben, ihre Zusammensetzung zu verändern; allein diese Einflüsse bekämpfen sich in ihren individuellen Wirkungen, und die Luft behält, unter diesen gleichzeitigen Einwirkungen eine bemerkbar unveränderliche Zusammensetzung. Wir werden auf diesen Gegenstand weiter unten (§. 191) wieder zurückkommen, wenn wir in unsern Studien weiter vorgeschritten sein werden.

---

4. Der Schwefel.

Aequivalent = 200,0.

§. 63. Der Schwefel ist ein häufig in der Natur vorkommender Körper; man findet ihn bald im freien Zustande, bald in Verbindung mit einer großen Zahl verschiedener Metalle. Der freie Schwefel begegnet uns bisweilen ganz rein und in vollkommen regelmäßigen Krystallen; häufiger jedoch ist er mit erdigen Substanzen innig vermengt.

Der Schwefel kann in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er fest, sein spezifisches Gewicht ist dann 2,07; wenn man ihn über 111° erhitzt, so schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit von gelblich brauner Farbe. Die ungeschmolzenen Stücke bleiben auf dem Boden des Gefäßes,

wodurch bewiesen wird, daß der Schwefel sein Volum vermehrt, sich ausdehnt, wenn er aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Das Wasser zeigt die entgegengesetzte Erscheinung; das Eis ist leichter als das Wasser; dieses zieht sich, anstatt eine Ausdehnung zu erleiden, beim Uebergange aus den festen in den flüssigen Zustand, zusammen. Der Schwefel geht plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand über, ohne vorher zähe, teigartig zu werden; auf dem Wege des Schmelzens werden ebenfalls die Bedingungen erfüllt, unter welchen er zu krystallisiren im Stande ist. Diese Krystalle sind lang säulenförmig, von lebhaftem Glanze und derselben Farbe, wie der flüssige Schwefel.

Man kann den Schwefel bei niedriger Temperatur krystallisiren lassen, wenn man ihn in einer flüchtigen Flüssigkeit auflöst. Der Schwefelkohlenstoff eignet sich zu diesen Zweck am besten. Wenn man eine Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff der Luft aussetzt, so verdampft die Flüssigkeit ziemlich schnell; der Schwefel hat bald nicht mehr genug Schwefelkohlenstoff, um in Auflösung zu bleiben und setzt sich nach und nach mitten in der Flüssigkeit in regelmäßigen Krystallen ab, welche sich wesentlich von den in geschmolzenem Schwefel entstandenen unterscheiden. Wir haben auf diesen Gegenstand in unserer Einleitung §. 14 hingedeutet.

Die aus Auflösungen heraus krystallisirten Schwefelkrystalle zeigen genau dieselben Formen und denselben äußern Typus, als wie die natürlichen Schwefelkrystalle. Die Krystalle, welche sich aus geschmolzenem Schwefel ausgeschieden haben, sind durchsichtig und ein wenig elastisch; allein sie verlieren diese Eigenschaften bald und werden undurchsichtig und zerreiblich. Sie erscheinen dann von reinerer brauner Farbe. Wir haben die Ursache dieser Veränderung bereits erwähnt (§. 14).

Der geschmolzene Schwefel ist vollkommen klar und von hellbrauner Farbe: wenn man ihn mehr erwärmt, wird seine Farbe nach und nach dunkler und er verliert zugleich seine Dünnflüssigkeit. Bei 160° fließt er nur schwierig und seine Farbe ist aus dem Gelb ins Braune übergegangen. Bei 200° ist er so klebrig und

zähe, daß man das Gefäß umdrehen kann, in welchem er befindlich ist, ohne daß er herausfließt; seine Farbe ist alsdann dunkelbraun. Wenn die Hitze noch mehr gesteigert ist, nimmt der Schwefel wieder an Flüssigkeit zu, ohne seine braune Farbe zu verlieren; bei 400° endlich fängt er an zu kochen und kann destillirt werden. Die Destillation läßt sich in einer Glasretorte ausführen, die mit einer Vorlage versehen ist. Man bringt den Schwefel in die Retorte und erhitzt mittelst Kohlenfeuer. Der Schwefel schmilzt zunächst, durchläuft nach und nach alle die verschiedenen Stadien des flüssigen Aggregatzustandes, deren soeben Erwähnung geschah und kommt schließlich ins Kochen. Die Dämpfe steigen im Hals der Retorte in die Höhe, worin sie sich anfangs in Gestalt eines feinen Pulvers niederschlagen, welches den Namen „Schwefelblumen" erhalten hat. Allein bei fortgesetzter Destillation steigt die Temperatur im Halse, erreicht bald die Temperatur von 111°, dem Schmelzpunkte des Schwefels, und die Dämpfe verdichten sich alsdann nur zu tropfbar flüssigem Schwefel. Wenn der Schwefel, welcher der Destillation unterworfen wird, fremdartige, nicht flüchtige Substanzen enthält, so bleiben dieselben in der Retorte zurück. Der Schwefeldampf hat eine braungelbe Farbe; seine Dichtigkeit wurde 6,654 gefunden.

Wenn man Schwefel in einem Schmelztiegel bis auf eine Temperatur über 200° erhitzt und ihn alsdann in dünnen Strahlen in ein Gefäß mit kaltem Wasser ausgießt, so erhält man eine schwammige, braune, weiche und elastische Masse, welche ihre Weichheit auf einige Zeit behält; nach und nach wird sie hart, und nach Verlauf mehrerer Tage hat der Schwefel seine gewöhnliche Härte wieder erlangt, allein seine Farbe bleibt dunkler. Der weiche Schwefel wird in wenigen Augenblicken hart, wenn man, anstatt ihn in der gewöhnlichen Temperatur zu lassen, denselben bis auf ungefähr 100° erhitzt; die Umwandelung geschieht alsdann plötzlich, unter freiwilliger Wärmeentwickelung; denn der weiche Schwefel erhöht, bis zu 100° erhitzt, seine Temperatur auf 110°.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper; er brennt mit bläulicher Flamme, und entwickelt einen erstickenden Geruch, der allge-

mein bekannt ist, denn es ist derselbe, welchen ein angezündetes Schwefelhölzchen im Momente seiner Entzündung entwickelt. Der Schwefel verbindet sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoffe der Luft und gibt hierdurch Veranlassung zur Entstehung einer gasförmigen Verbindung, der schwefligen Säure.

---

5. Selen.

Aequivalent = 491,0.

§. 64. Das Selen *) kann, ebenso wie der Schwefel, in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden. Es ist fest in gewöhnlicher Temperatur, wird flüssig bei ungefähr 200°, und nimmt den gasförmigen Zustand an, wenn man es bis auf etwa 700° erhitzt. Das feste Selen hat eine dunkelbraune Farbe und einen muschligen, glasigen Bruch. Die Ränder der Bruchstücke sind häufig dünn genug, um Durchscheinenheit zu zeigen; das Selen hat übrigens bei durchscheinendem Lichte eine schöne rothe Farbe. Dieselbe Farbe zeigt der Körper in feinzertheiltem Zustande oder wenn man einen Tropfen geschmolzenen Selens zwischen zwei Glasplatten preßt.

Das Selen geht nicht wie der Schwefel plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand über; es wird zähe und teigförmig, ehe es letzteren Zustand erlangt und läßt sich dann in feine Fäden ziehen: ebenso hat es bis jetzt noch nicht glücken wollen, das Selen mittelst Schmelzung krystallisirt zu erhalten. Die Dichtigkeit des Selens variirt je nach seiner Molecularbeschaffenheit; für das glasige Selen ist die Dichtigkeit 4,28, für das granulirte und langsam erkaltete hingegen 4,80.

Das geschmolzene Selen hat eine sehr tief dunkelbraune Farbe, seine Dämpfe sind intensiv gelb.

Das Selen ist ein brennbarer Körper; es brennt mit bläulicher Flamme und verbreitet einen stinkenden Geruch nach Rettig oder faulem Kohlkraute; dieser Geruch ist charakteristisch für diesen

---

*) Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius entdeckt.

Körper. Es bildet sich bei seiner Verbrennung selenige Säure und Selenoxyd; letzteres ist mit jenem stinkenden Geruche behaftet. Die selenige Säure ist im Wasser löslich, ihre Lösung wird sehr leicht durch Körper zersetzt, welche große Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigen; so reducirt z. B. schweflige Säure dieselbe und geht dabei in Schwefelsäure über. Das frei werdende Selen schlägt sich in Form von rothem Pulver nieder.

Die Verbindungen des Schwefels und des Selens zeigen die größten Analogien unter einander, weshalb man diese beiden Körper gleichzeitig, den einen neben dem andern, studirt.

Das Selen findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit dem Blei, als Selenblei und mit dem Quecksilber und Blei, als Selenquecksilberblei.

6. Tellur.

Aequivalent = 806,5.

§. 65. Das Tellur *) ist sehr selten; man findet es in der Natur bisweilen im isolirten Zustande, aber häufiger in Verbindung mit den Metallen, vorzüglich mit dem Golde, dem Silber, dem Wismuth und dem Blei. Das Tellur zeigt die physikalischen Eigenschaften eines Metalls; es gleicht in seinem Aeußern sehr dem Antimon; die Eigenthümlichkeiten seiner Verbindungen hingegen nähern sich denen des Selens und des Schwefels.

Das Tellur zeigt lebhaften metallischen Glanz, verbunden mit silberweißer Farbe. Es schmilzt bei dunkler Rothglühhitze und nimmt bei langsamer Abkühlung eine krystallinische Textur mit starkglänzendem blättrigen Gefüge an, welches auf dem Bruche deutlich hervortritt. Das Tellur kann den gasförmigen Zustand annehmen, allein es bedarf hierzu einer sehr hohen Temperatur. Man kann es jedoch destilliren und zwar ist die Destillation in

*) Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein in den Golderzen Siebenbürgens entdeckt; allein Klaproth verdanken wir die Kenntniß seiner Haupteigenschaften.

irdenen oder Porzellanretorten möglich, die man in den gewöhnlichen tragbaren Oefchen unsrer Laboratorien erhitzt.

Man erleichtert sich die Destillation schwerflüchtiger Substanzen außerordentlich, wenn man sie in einem Gasstrom erhitzt, welcher keine chemische Einwirkung auf dieselben äußert. Die flüchtigen Substanzen stoßen in viel niedrigeren Temperaturen als ihre Siedepunkte sind, bemerkbare Dämpfe aus. So entwickelt das Wasser, welches unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre bei 100° siedet, schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Dämpfe; die Gewichtsmengen dieser Dämpfe können in einem begrenzten Raume ein gewisses Maximum, welches von der Temperatur abhängig ist, nicht überschreiten; allein man kann daraus schließen, daß, wenn sich Dämpfe in dem Maße erheben, in welchem sie sich erzeugen, dieses Maximum sich nicht feststellen läßt, und daß fort und fort ein Ausstoßen neuer Dämpfe stattfinden muß, bis die Substanz vollkommen verflüchtigt ist.

Um das Tellur zu destilliren, legt man dasselbe auf ein kleines Platinschiffchen, welches man in eine im Reverberirofen befindliche Porzellanröhre bringt. Durch das eine Ende der Röhre läßt man einen Strom trocknen Wasserstoffgases einströmen und am andern Ende, welches ein entsprechendes Stück aus dem Ofen herausstehen muß, bringt man ein Entwickelungsrohr an, um dem Gase einen Ausweg zu gestatten. Man beginnt mit der Entwickelung des Gasstroms, um die atmosphärische Luft aus dem Apparat zu treiben; alsdann versetzt man die Porzellanröhre und folglich auch den Gasstrom in die höchstmögliche Temperatur. Das sublimirte Tellur setzt sich an den äußern, kältern Theilen der Röhre an.

Das Tellur hat eine Dichtigkeit von 6,26. Diese Dichtigkeit ist sehr beträchtlich, wenn man bedenkt, daß sich das Tellur nur den uneigentlichen, den Halbmetallen nähert.

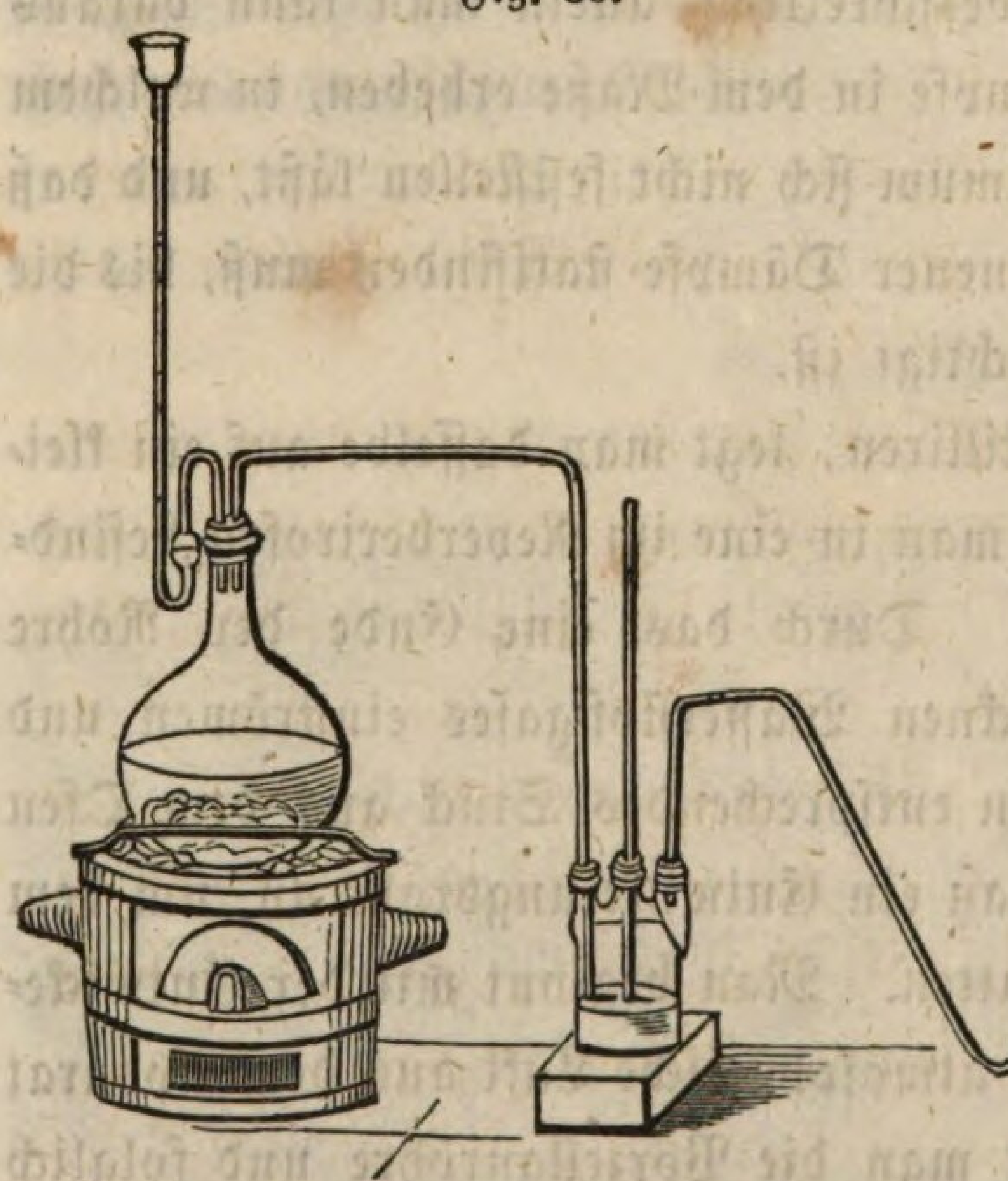
Wird das Tellur in freier Atmosphäre erhitzt, so brennt es mit bläulicher Flamme, und verbreitet einen eigenthümlichen, schwer zu charakterisirenden Geruch.

7. Chlor.

Aequivalent = 443,2.

§. 66. Das Chlor *) ist ein gasförmiger Körper, welcher sich sofort wesentlich von allen den bis jetzt abgehandelten Substanzen unterscheidet. Jene Gase sind sämmtlich farblos, während das Chlor eine gelblich grüne Färbung zeigt; dieser Eigenthümlichkeit verdankt es seinen Namen (von χλωρός, gelblichgrün). Wenn man das Chlorgas einem starken Drucke aussetzt, so daß sein Volumen, welches es bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke zeigte, auf 1/5 reducirt wird, so erhält man es tropfbar flüssig. Die gelbgrüne Flüssigkeit hat eine Dichtigkeit von 1,33. Sie hat noch durch keine Temperaturerniedrigung in den festen Zustand übergeführt werden können. Die Dichtigkeit des gasförmigen Chlors ist 2,44, das heißt ungefähr 2½ Mal größer als die der atmosphärischen Luft.

Fig. 30.



§. 67. Man erhält das Chlor durch Behandlung des Mangansuperoxydes mit Chlorwasserstoffsäure. Das Mangansuperoxyd wird feingepulvert in einen Glasballon (Fig. 30) gebracht und Chlorwasserstoffsäure darüber gegossen. Ein Gasleitungsrohr, welches an diesem Ballon befindlich ist, führt das entwickelte Gas in eine über der pneumatischen Wanne befindliche Glocke. Bei diesem Prozesse tritt das Mangansuperoxyd seinen Sauerstoff an den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure ab; die Hälfte des frei

*) Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt.

gewordenen Chlors verbindet sich mit dem Mangan, um Manganchlor zu bilden; die andere Hälfte des Chlors wird gasförmig entbunden.

Mangansuperoxyd . . . { Mangan . . . . } Manganchlorür
 { Sauerstoff . } Wasser } Manganchlorür
Chlorwasserstoffsäure . { Wasserstoff . . } Wasser
 { Chlor . . . . { Chlor . } Manganchlorür
 { Chlor . . wird entbunden.

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Man erhitzt den Ballon ein wenig durch glühende Kohlen, um die Einwirkung zu beschleunigen. Da das Chlor etwas Chlorwasserstoffsäure mechanisch mit fortreißen kann, so läßt man dasselbe durch eine Flasche gehen, welche eine geringe Menge Wasser enthält, wodurch die Säure zurückgehalten wird. Diese Flasche führt den Namen Wasserflasche.

Wenn man eine anhaltende Chlorentwickelung nöthig hat, so gießt man sämmtliche Chlorwasserstoffsäure nicht auf einmal auf das Mangansuperoxyd, sondern führt sie nach und nach durch den Sförmig gebogenen Trichter ein.

Man erhält eine viel regelmäßigere Chlorentwickelung, wenn man die Chlorwasserstoffsäure durch eine Mischung von Kochsalz und Schwefelsäure ersetzt. Zu diesem Zweck bringt man in den Glasballon zuerst einen Theil feingepulvertes Mangansuperoxyd, dazu vier Theile Kochsalz oder Chlornatrium und zwei Theile concentrirte kaufliche Schwefelsäure, welche man mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt hat. Das Chlornatrium gibt in Berührung mit der Schwefelsäure und dem Wasser Veranlassung zur Entstehung von schwefelsaurem Natron und von Chlorwasserstoffsäure:

Chlornatrium { Natrium . . . . } Natron
 { Chlor . . } Chlorwasserstoffsäure
Wasser . . . . { Sauerstoff } Natron
 { Wasserstoff } Chlorwasserstoffsäure
Schwefelsäure . . . . } Schwefelsaures Natron.
Natron } Schwefelsaures Natron.

$$NaCl + HO + SO^3 = NaO.SO^3 + HCl.$$

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt in Gegenwart von Mangansuperoxyd auf oben bereits angegebene Weise, es entsteht Manganchlorür, schwefelsaures Natron und Chlor, welches gasförmig frei wird. Die Schwefelsäure wirkt außerdem, wenn sie in Ueberschuß vorhanden ist, auf das Manganchlorür wie auf das Chlornatrium; sie zersetzt dasselbe auf Kosten des Wassers und es entsteht eine neue Quantität Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Manganoxydul, so daß die Endproducte der Zersetzung sowohl schwefelsaures Natron als auch schwefelsaures Manganoxydul sind, welche im Ballon bleiben, und alles Chlor des Chlornatriums wird gasförmig frei.

Die ganze Reaction ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

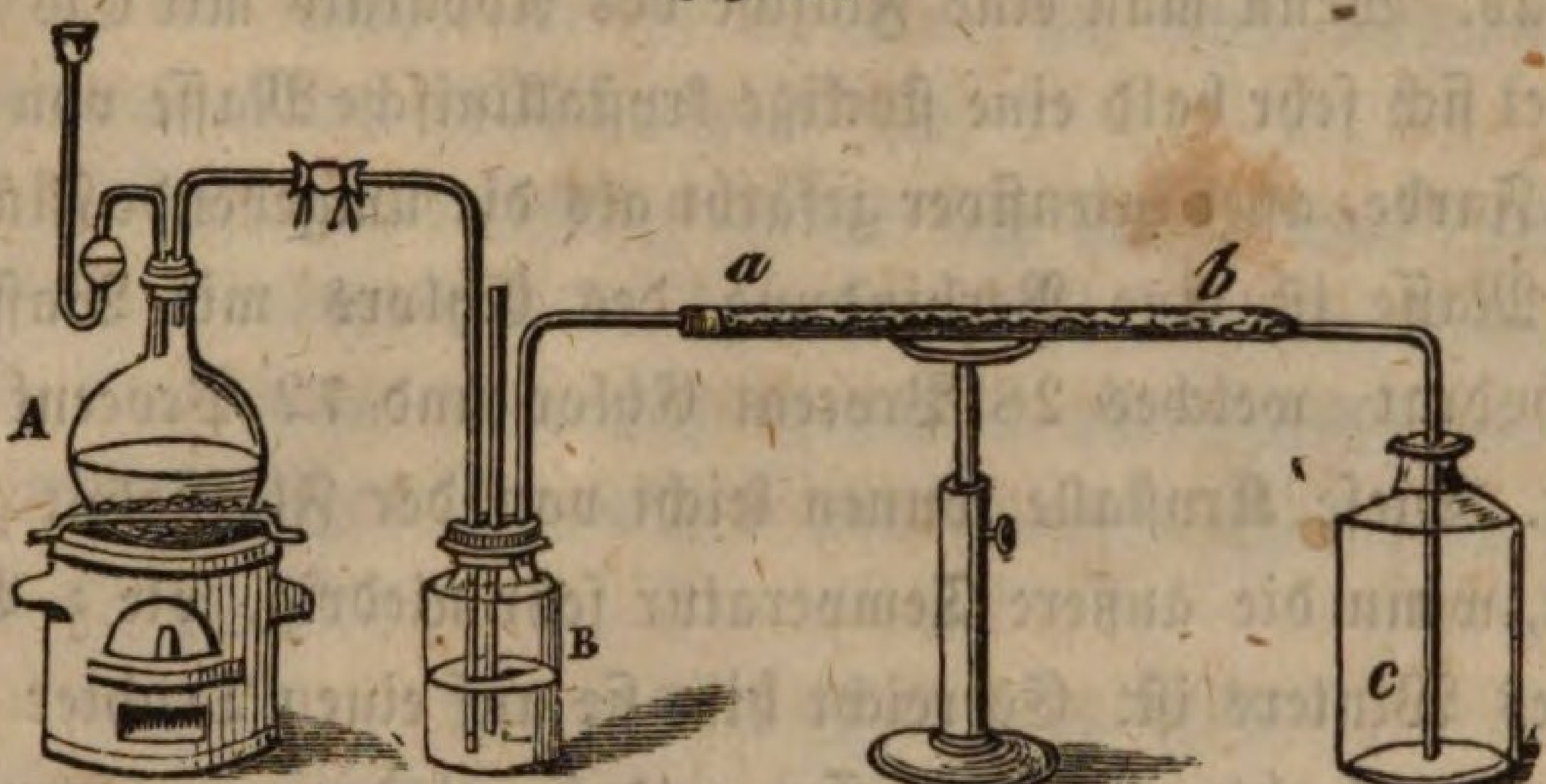
$$NaCl + MnO^2 + {}_2SO^3 = NaO.SO^3 + MnOS.O^3 + Cl.$$

Das Chlor ist löslicher im Wasser als die einfachen gasförmigen Körper, welche wir bisher kennen gelernt haben; ein Volum Wasser vermag zwei Volumen Chlor zu lösen. Diese große Löslichkeit des Chlors in Wasser hindert, dasselbe über letzterem aufzubewahren, und stört selbst dessen Ansammlung über Wasser. Man kann es jedoch über dem Wasser auffangen, wenn man schnell experimentirt und die Leitungsröhre bis in das Innere der Glocke reichen läßt; das Gas kann in diesem Falle das Wasser in Blasenform durchstreichen und ist weniger der auflösenden Einwirkung ausgesetzt. Ueber Quecksilber kann man das Gas nicht auffangen, weil es sich mit diesem Metall, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, sofort verbindet.

Wenn es sich darum handelt, trocknes Chlorgas darzustellen, so verfährt man folgendermaßen: nachdem man das Gas durch die erste Waschflasche *B* (Fig. 31) hat gehen lassen, welche eine geringe Quantität Wasser zum Zurückhalten der möglicherweise mit übergegangenen Spuren von Chlorwasserstoffsäure enthält, läßt man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *a b* streichen, oder durch ein Uförmiges Rohr, welches mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthält. Diese Substanzen ziehen das Wasser sehr begierig an und trocknen das Gas, welches alsdann durch eine andere Röhre bis auf den Boden der Flasche *C*

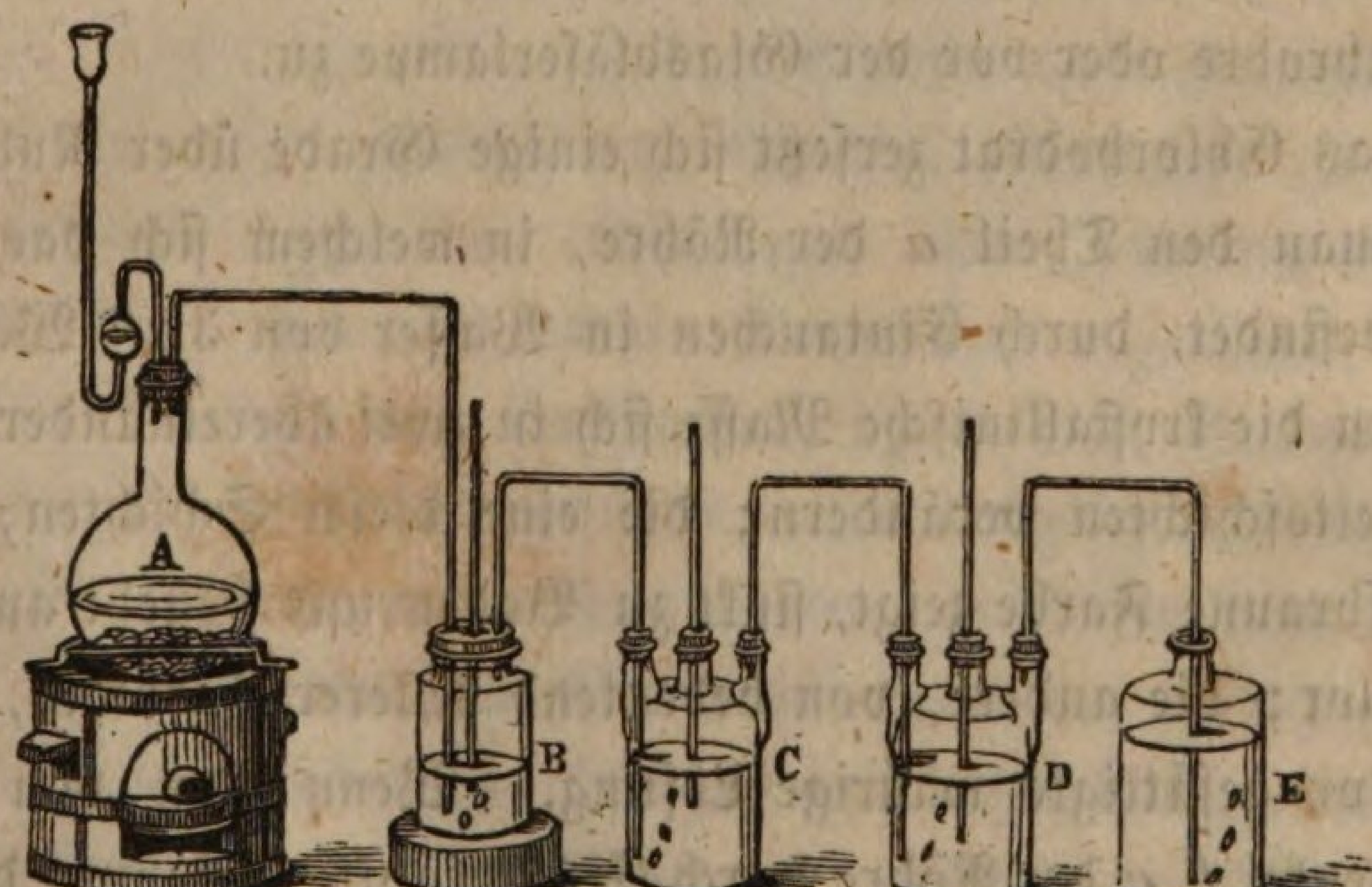
geführt wird, welche eine kleine Halsöffnung hat und vorher sorgfältig getrocknet worden sein muß. Das Chlor nimmt in Folge seiner großen Dichtigkeit den untersten Raum derselben ein und erhebt sich nur nach und nach, indem es die atmosphärische Luft verdrängt.

Fig. 31.



Nach Verlauf einiger Zeit kann man annehmen, daß die Flasche mit Chlor gefüllt ist; man entfernt jetzt vorsichtig das Leitungsrohr und verschließt die Flasche schnell mit einem eingeschliffenen Glasstopfen.

Fig. 32.

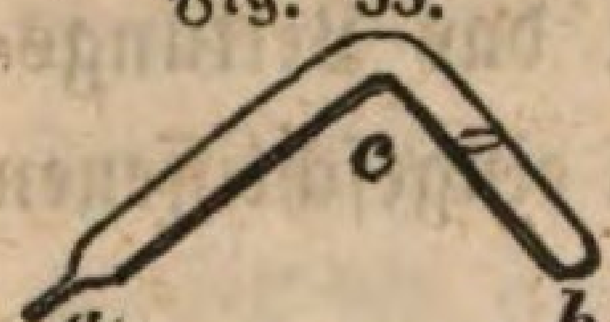


§. 68. Die wäßrige Lösung von Chlor findet in den Laboratorien, so wie in den Künsten und Gewerben häufig Anwendung. Man bereitet dieselbe, indem man das Chlor durch eine Reihe von dreihälsigen Flaschen (Fig. 32) streichen läßt, welche zu Dreiviertel mit Wasser angefüllt sind. Das Gas löst sich nicht in der ersten Flasche auf, streicht durch die Flüssigkeit der zweiten Flasche, von da durch die der dritten und so fort. Die erste Flasche *B* dient

zur Reinigung des Gases von etwa mit übergerissener Chlorwasserstoffsäure. Ein auf diese Weise construirter Apparat führt den Namen „Woolf'scher Apparat."

Die wäßrige Auflösung von Chlor zeigt dieselbe Farbe, wie das Gas. Wenn man eine Flasche des Apparats mit Eis umgibt, so bildet sich sehr bald eine stockige krystallinische Masse von gelblich grüner Farbe, aber intensiver gefärbt als die umgebende Flüssigkeit. Diese Masse ist eine Verbindung des Chlors mit Wasser, ein Chlorhydrat, welches 28 Procent Chlor und 72 Procent Wasser enthält. Diese Krystalle können leicht von der Flüssigkeit getrennt werden, wenn die äußere Temperatur sehr niedrig, wie z. B. während des Winters ist. Es reicht hin, sie auf einen Trichter zu sammeln, sie gut abtropfen zu lassen und sie alsdann zwischen Fließpapier schnell abzutrocknen, welches ebenfalls gut abgekühlt ist.

Fig. 33.



Man bringt sie nun in eine gekrümmte Glasröhre *a b c* (Fig. 33), die bei *a* und *b* verschlossen ist. Man hält den Theil *a c*, in welchem sich das Hydrat befindet, mit Eis kalt und schmilzt das andere Ende *b* mit dem Löthrohre oder vor der Glasbläserlampe zu.

Das Chlorhydrat zersetzt sich einige Grade über Null. Erwärmt man den Theil *a* der Röhre, in welchem sich das Chlorhydrat befindet, durch Eintauchen in Wasser von 35° Wärme, so sieht man die krystallinische Masse sich in zwei übereinanderstehende Flüssigkeitsschichten verändern; die eine dieser Schichten, welche eine tiefbraune Farbe zeigt, sinkt zu Boden und besteht aus flüssigem Chlor; die andere, von bedeutend hellerer Färbung, ist eine mit Chlor gesättigte wäßrige Lösung. Wenn man von Neuem den Schenkel *b c* der Röhre durch Eis abkühlt, so kommt das flüssige Chlor im Schenkel *a b* ins Kochen, und verdichtet sich wieder im kälteren Theile *b c*; man kann es also auf diese Weise getrennt von der gesättigten Lösung erhalten.

§. **69.** Das Chlor zeigt mächtige chemische Verwandtschaften; es verbindet sich direct mit dem Wasserstoffgase; es entsteht immer eine Explosion, wenn man in das Gemenge beider Gase einen angezündeten Span bringt. Das Chlor verbindet sich ebenfalls

direct mit den meisten Metallen. Mehrere Körper, unter diesen das Arsenik und das Antimon, fangen Feuer, wenn man sie in Gestalt eines feinen Pulvers in ein mit Chlor gefülltes Gefäß bringt. Wenn man Wasserdämpfe und Chlor durch eine Porzellanröhre streichen läßt, so wird das Wasser zersetzt, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff des Wassers wird frei.

Die wäßrige Chlorlösung äußert sehr häufig eine stark oxydirende Wirkung; so ändert sie die schwefelige Säure sofort in Schwefelsäure um. In diesem Falle wird eben auch das Wasser zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und das Sauerstoffgas tritt sogleich an die schwefelige Säure:

$$SO^2 + Cl + HO = HCl + SO^3$$

Die Auflösung von Chlor erhält sich, ohne eine Umänderung zu erleiden, wenn dieselbe an dunklen Orten und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird; unter dem Einflusse des Sonnenlichts hingegen wird das Wasser durch das Chlor zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure:

$$2Cl + HO = ClO + HCl.$$

§. 70. Das Chlor dient in den Künsten und Gewerben zum Bleichen leinener und baumwollener Stoffe, überhaupt zur Zerstörung von Farben organischen Ursprungs. Die gefärbten vegetabilischen Materien, so wie alle andern Substanzen organischer Natur, sind Zusammensetzungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und bisweilen auch Stickstoff. Das Chlor wirkt energisch auf eine große Zahl dieser Substanzen; es zersetzt dieselben, indem es ihren Wasserstoff trennt, um Chlorwasserstoffsäure mit demselben zu bilden; die Farbestoffe bleichen, indem sie sich zersetzen. In Folge einer ähnlichen Einwirkung bleicht das Chlor die gewöhnliche Tinte, deren färbendes Prinzip eine Verbindung von Eisenoxyd mit einer organischen Substanz, dem Gerbstoff, ist. Wenn man eine Schrift vollständig zum Verschwinden bringen will, so muß man, nachdem sie durch Chlorwasser vollkommen zerstört ist, die Stelle, an der sie sich befand, zu wiederholten Malen mit schwacher Chlorwasserstoffsäure waschen, welche das Eisenoxyd gänzlich auflöst. Ohne diese Vorsicht würden die Schriftzüge wieder erscheinen, wenn man die

Stelle, wo sie gestanden haben, mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür netzt, welche letztere Substanz mit dem Eisenoxyd eine blaue Verbindung eingeht. Das Chlor äußert jedoch keine Einwirkung auf chinesische Tusche und auf Buchdruckerschwärze, weil das färbende Prinzip von diesen beiden Körpern fein zertheilte Kohle ist, welche sich mit dem Chlor nicht direct verbindet.

Das Chlor wird auf gleiche Weise zu Zerstörung fauliger Miasmen angewandt, welche bei ihrer Zersetzung organische Stoffe frei werden lassen. Diese Miasmen sind gegenwärtig als in der Luft befindliche organische Materien anerkannt, welche sich jedoch in so geringer Menge darin vorfinden, daß die chemische Analyse bis jetzt noch nicht so glücklich gewesen ist, über dieselben vollständigen Aufschluß zu geben. Das Chlor zerstört diese Substanzen, indem es sich mit ihrem Wasserstoff verbindet.

Das Chlor tritt in der animalischen Oekonomie als Gift auf. In kleinen Quantitäten eingeathmet, reizt es zum Husten; ist man länger seiner Einwirkung ausgesetzt, so kann es gefährlichere Zufälle, wie Blutspucken und dergl., hervorrufen.

---

8. Brom.

Aequivalent = 978,3.

§. 71. Das Brom*) ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; seine Farbe ist tief rothbraun; wenn man es in dicken Lagen sieht, beinahe schwarz, während es bei durchfallendem Lichte und in sehr dünnen Lagen röthlich gelb erscheint. Das Brom wird bei — 7,3° fest und erstarrt zu einer krystallinisch blätterigen Masse von graulichem Ansehen. Es siedet bei + 63°; bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Dichtigkeit seiner Dämpfe beträchtlich; ein Tropfen Brom in eine Flasche gegossen, verflüchtigt sich sofort und erfüllt die Flasche mit braunrothen Dämpfen.

Die Dichtigkeit des flüssigen Broms ist 2,97; die seiner Dämpfe

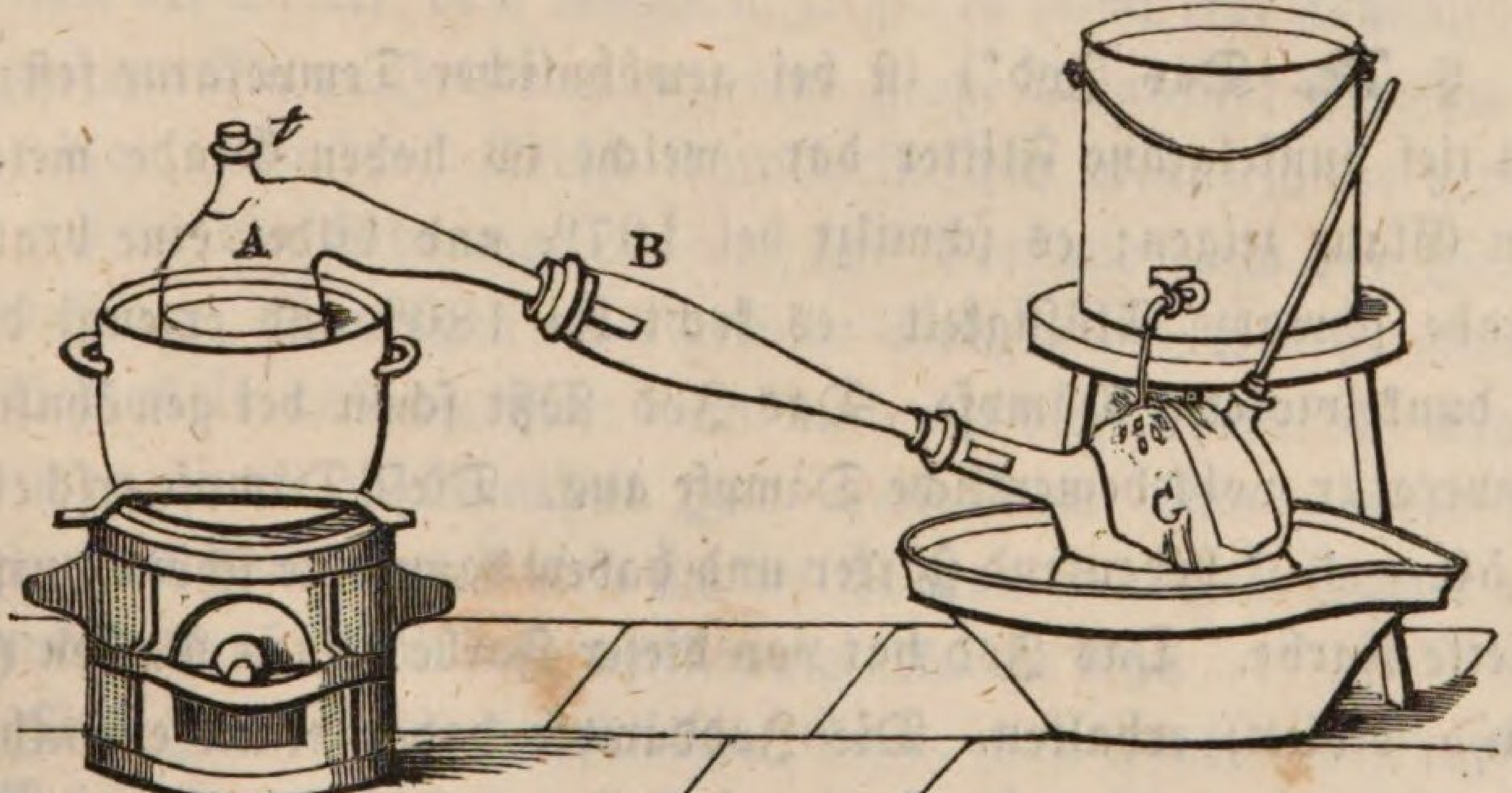
*) Das Brom wurde 1826 von Balard in der Mutterlauge der mittelländischen Meersalinen aufgefunden.

ist 5,39. Das Brom hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher sehr unangenehm ist und dem es seinen Namen (von βρῶμος, Gestank) zu verdanken hat. Es tritt ebenso wie das Chlor in der animalischen Oekonomie als Gift auf und greift die Respirationsorgane heftig an.

Das Brom zeigt in allen seinen Verbindungen die größte Analogie mit dem Chlor; seine chemischen Verwandtschaftsäußerungen sind jedoch weniger energisch. Das Chlor treibt das Brom aus den Verbindungen des letzteren aus. Das Brom zerstört ebenso wie das Chlor die organischen Farbestoffe.

Wenn Brom bei einer Temperatur von 0° in Berührung mit Wasser stehen bleibt, so verbindet es sich mit einer geringeren Menge desselben und bildet ein krystallisirtes Hydrat von rothbrauner Farbe; dieses Hydrat ist beständiger als das des Chlors; es zerfällt erst bei einer Temperatur zwischen 15 — 20°.

Fig. 34.



Man kann das Brom aus Bromnatrium nach derselben Methode erhalten, welche wir bei der Darstellung des Chlors aus Chlornatrium angegeben haben. Es reicht hin, ein Gemenge von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, zu erhitzen. Man bringt das Gemenge in eine tubulirte Retorte (Fig. 34), indem man dasselbe durch den Tubulus *t* mittelst eines Trichters einschüttet. Der Hals der Retorte ist durch einen Kork mit der Vorlage ***B*** verbunden, die mit einem Recipienten ***C*** in Verbindung steht; letzteres

wird durch einen Strom kalten Wassers oder besser durch umgebendes Eis gut abgekühlt erhalten. Die Retorte erwärmt man auf einem sogenannten Wasserbade, indem man sie in einen auf einem kleinen Ofen befindlichen Kessel setzt, welcher heißes Wasser enthält. Der Vorgang ist übrigens ganz derselbe, wie bei der Chlorentwickelung; es bildet sich schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul, welches in der Retorte bleibt, das Brom destillirt über und verdichtet sich im Recipienten.

Das Brom hatte bisher einen zu hohen Preis, als daß es hätte in den Künsten und Gewerben eine ausgedehnte Anwendung erlangen können; man benutzt es zur Darstellung von Daguerre-schen Bildern.

---

9. Jod.

Aequivalent = 1578,2.

§. 72. Das Jod*) ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; es stellt tief dunkelgraue Flitter dar, welche im hohen Grade metallischen Glanz zeigen; es schmilzt bei 107°, und bildet eine braune, beinahe schwarze Flüssigkeit: es kocht bei 180° und erzeugt dann tief dunkelviolette Dämpfe. Das Jod stößt schon bei gewöhnlicher Temperatur wohl bemerkliche Dämpfe aus. Diese Dämpfe erscheinen bei 50 — 60° bedeutend stärker und haben dann eine schöne purpurviolette Farbe. Das Jod hat von dieser Farbe seinen Namen (von ἰωδής, violett) erhalten. Die Joddämpfe haben einen eigenthümlichen Geruch, welcher Analogie mit dem des Chlors zeigt.

Das Jod krystallisirt sehr leicht. Man findet häufig an der obern Wandung der Flaschen, in welchen Jod aufbewahrt wird, ganz regelmäßige Jodkrystalle, die durch Sublimation entstanden sind. Das Jod krystallisirt ebenso leicht aus Auflösungen; dies wird sich bestätigen, wenn wir von der Jodwasserstoffsäure sprechen werden.

Das Wasser löst nur eine sehr geringe Menge Jod auf, unge-

*) Das Jod wurde 1812 von Courtois entdeckt; seine Eigenschaften hat Gay-Lussac vorzüglich studirt.

fähr $^1/_{7000}$ und nimmt dann eine braune Färbung an. Das Jod befindet sich wahrscheinlich in dieser Lösung im Zustande von Jodhydrat. Das Wasser löst viel beträchtlichere Mengen, wenn es gewisse Körper in Lösung hat, hauptsächlich Jodüre oder Jodwasserstoffsäure; es zeigt dann eine tief dunkelbraune Farbe.

Die Dichtigkeit des festen Jods ist 4,95; die seiner Dämpfe ist 8,716.

Das Jod zeigt in seinen Verbindungen eine große Analogie mit dem Chlor und mit dem Brom, allein seine Verwandtschaftsäußerungen sind schwächer. Es zerstört den größten Theil der organischen Substanzen nicht, und die Pflanzenfarben widerstehen im Allgemeinen der Einwirkung seiner Lösungen. Das Jod verbindet sich mit mehrern organischen Stoffen und theilt ihnen eigenthümliche Färbungen mit. Es färbt die Haut braun, allein der Fleck verschwindet bald.

Das merkwürdigste Farbenphänomen ist dasjenige, welches das Jod mit der Stärke, dem Amylum, zeigt: es reicht eine außerordentlich geringe Menge Jod hin, um eine große Quantität Amylum intensiv blau zu färben. Dieses charakteristischen Kennzeichens bedient man sich in den Laboratorien, um das Vorhandensein von Jod in Flüssigkeiten, in welchen man geringe Mengen desselben vermuthet, mit Sicherheit nachzuweisen: man kann auf diese Weise die Gegenwart von einem Milliontheil Jod constatiren. Man wendet das Amylum in Form von Stärke an, welche man in heißem Wasser auflöst und hierauf die Lösung vollständig erkalten läßt.

Das Jod ist eins der stärksten Gifte; man wendet es jedoch in der Medicin gegen den Kropf und gegen skrophulöse Krankheiten an.

Das Jod wird aus Jodnatrium gewonnen, indem man dieses Salz mit Mangansuperoxyd und mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser ver-

Fig. 35.



dünnt worden ist, behandelt; zu seiner Darstellung dient derselbe Apparat (Fig. 35), wie er bei Bereitung des Broms angegeben wurde. Das Jod verdichtet sich in Form von Krystallflittern in der Vorlage sowohl als im Recipienten. Leichter erhält man das Jod, wenn man eine Lösung von Jodkalium durch einen Strom Chlor zersetzt; das Jod fällt alsdann in Form eines grauen Pulvers nieder, welches man mit etwas Wasser auswäscht und nachher durch Sublimation reinigt.

10. Fluor.

Aequivalent = 239,8.

§. 73. Man kennt gegenwärtig die Eigenschaften des Fluor's im isolirten Zustande noch nicht; dieses hat seinen Grund weniger in der Schwierigkeit diesen Körper zu trennen als in der großen Verwandtschaftsäußerung gegen die der Chemie zu Gebote stehenden Gefäße. Das Fluor greift sofort das Glas und die Metalle, selbst das Platin an. Man hat es bis jetzt nur in Gefäßen, welche aus Flußspath bestehen, isoliren können; man erhält es durch Zersetzung von Fluorsilber durch Chlor; es wird in Gestalt eines farblosen Gases frei.

11. Phosphor.

Aequivalent = 400,0.

§. 74. Der Phosphor*) kann in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden, in fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt. Bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers ist er weich und biegsam wie Wachs, bei der des schmelzenden Eises hart und brüchig. Der Phosphor kann durch Schmelzung nicht krystallisirt erhalten werden,

*) Der Phosphor wurde im Jahre 1669 von Brand, Alchimist in Hamburg entdeckt, welcher ihn durch Glühen von den Rückständen des eingetrockneten Urins erhielt. Brand hielt sein Verfahren geheim. Kunkel entdeckte den Phosphor einige Jahre später zum zweiten Male. Aber erst im Jahre 1769 haben Scheele und Gahn gefunden, daß der Phosphor in großen Mengen in den Knochen enthalten ist, wonach sie Mittel seiner Bereitung aus denselben angaben.

weil er nach und nach aus dem flüssigen Zustande in den starren übergeht, ein Umstand, welcher immer der Krystallisation hindernd in den Weg tritt; allein man kann den Phosphor auf dem Wege der Auflösung krystallisiren lassen. Wenn man unter Wasser zwei Theile Phosphor und einen Theil Schwefel schmilzt, so erzeugt sich eine Verbindung, welche Phosphor im Ueberschuß enthält. Ein Theil dieses Phosphors scheidet sich beim Abkühlen aus, und nimmt alsdann sehr häufig die Form von sehr regelmäßigen Krystallen an. Auf gleiche Weise kann man den Schwefelkohlenstoff als Auflösungsmittel des Phosphor anwenden; die Auflösung gibt, wenn man sie langsam und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Kohlensäure verdampft, sehr schöne Phosphorkrystalle.

Der Phosphor hat eine Dichtigkeit von ungefähr 1,77. Er erscheint beinahe ungefärbt und durchsichtig, wenn er vollkommen rein ist. Sehr häufig zeigt der Phosphor in unsern Laboratorien eine gelbliche Färbung. Der Phosphor verändert seine Farbe und wird ziemlich schnell roth, wenn man ihn dem Sonnenlichte aussetzt; was beweist, daß diese Färbung ihren Grund in einer Molecularveränderung und nicht in einer chemischen Verbindung hat.

Der Phosphor schmilzt bei ungefähr 44,2° und siedet bei 290°; seine Dämpfe sind farblos und haben eine Dichtigkeit von 4,326.

Der Phosphor zeigt große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es reicht hin, ihn in freier Luft bei 60° zu schmelzen, um ihn Feuer fangen zu lassen; bisweilen verursacht man seine Entzündung durch einfaches Reiben. Der Phosphor geht in Berührung mit der Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, eine langsame Verbrennung ein. Eine Stange Phosphor, der Luft ausgesetzt, ist immer mit einer schwachen Rauchhülle umgeben, welche sich fortwährend erneuert; der Rauch leuchtet im Dunkeln, dieser Eigenschaft verdankt der Phosphor seinen Namen (φῶς Licht, φορός ein Träger). Wenn das Aussetzen an die atmosphärische Luft längere Zeit dauert, so vermindert sich das Phosphorstück sehr merklich und er würde, wenn er der Luft lange genug ausgesetzt bliebe, nach und nach vollständig verschwinden. Es ist leicht zu erkennen, daß diese Erscheinung mit einer wirklichen Verbrennung des Phosphors begleitet ist. Denn man bemerkt in

der That, daß, wenn man den Versuch in einer Glasglocke anstellt, welche ein bestimmt begrenztes Luftvolum enthält und über Wasser in einer pneumatischen Wanne steht, das Luftvolum in Folge der Sauerstoffabsorption sich vermindert. Nach Verlauf einiger Zeit hört die Lichtentwickelung auf und mit ihr die Verminderung des Volums; allein dieselben Erscheinungen kehren wieder, sobald eine neue Quantität frischer Luft eingeführt wird. Luft also, welche längere Zeit in Berührung mit Phosphor gewesen ist, hat ihren Sauerstoffgehalt verloren und kann das Verbrennen nicht mehr unterhalten. Wenn man die Luft unter der Glocke durch reines Sauerstoffgas ersetzt, so bemerkt man, daß der Phosphor nur erst in einer Temperatur über 20° leuchtet, während die Lichtentwickelung in gewöhnlicher Luft schon bei einer viel niedrigeren Temperatur stattfindet. Man muß daraus schließen, daß der Phosphor in atmosphärischer Luft leichter verbrennlich ist, als im reinen Sauerstoffgase; und doch wissen wir, daß seine rasche Verbrennung im Sauerstoff viel intensiver ist. Man weiß, daß der Phosphor sich nicht direct mit dem Sauerstoff verbindet, außer wenn dieses Gas sehr ausgedehnt ist; z. B. wenn es keine größere Dichtigkeit hat, als diejenige ist, in welcher es sich in der atmosphärischen Luft befindet, in der $^1/_5$ Sauerstoff mit $^4/_5$ Stickstoff gemengt ist. Wenn man ein Stückchen Phosphor in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Ballon bringt, welcher mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, so sieht man, daß, wenn die Temperatur niedrig ist, der Phosphor nicht leuchtet, vorausgesetzt, die Spannung des Gases sei gleich der Spannung der atmosphärischen Luft; verdünnt man aber mittelst der Luftpumpe das Sauerstoffgas, so tritt sofort das Phänomen der Lichtentwickelung hervor.

Wenn man mit einer Stange Phosphor an einer rauhen Wand hinstreicht, so leuchten die Züge eine Zeit lang im Dunkeln; die Lichterscheinung verschwindet, wenn der an der Wand hängen gebliebene Phosphor durch Verdampfen und Verbrennen verschwunden ist.

Der Phosphor erzeugt beim Verbrennen mit Flamme in reinem Sauerstoffgase oder in atmosphärischer Luft eine weiße, pulverförmige, sehr leicht zerfließliche Masse: Phosphorsäure. Wenn Phosphor eine langsame Verbrennung in Berührung mit atmosphärischer Luft

bei gewöhnlicher Temperatur erleidet, so erzeugt sich nicht Phosphorsäure, sondern eine niedrigere Oxydationsstufe: phosphorige Säure. Wir sehen also, daß aus ein und demselben Körper durch directe Vereinigung mit dem Sauerstoffe zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nach der Temperatur, in der die Vereinigung stattfindet.

Der Phosphor ist ein Körper, dessen Handhabung immer, seiner leichten Entzündlichkeit wegen, mit Gefahr verknüpft ist. Die Brandwunden, welche er verursacht, sind sehr schmerzhaft und führen nicht selten schwere Zufälle herbei; man kann also mit dem Phosphor nicht vorsichtig genug umgehen. In den Laboratorien bewahrt man ihn in Glasgefäßen unter Wasser auf. Will man sich eines Stückchen Phosphors bedienen, so nimmt man eine Phosphorstange heraus, und schneidet davon, während er noch feucht ist, das entsprechende Stück mit einer Scheere ab, worauf man dasselbe, unter möglichst weniger Berührung durch die Finger, mit Fließpapier trocknet.

Der Phosphor ist bei weitem verbrennlicher, wenn er unrein ist, als wenn er sich im vollkommen reinen Zustande befindet. Man verwendet häufig in den Laboratorien Phosphorüberreste, welche man bei verschiedenen Operationen erhalten hat, und bei welchen der Phosphor mit einer geringen Menge rothem Phosphoroxyd gemengt ist. Diese Phosphorüberreste sind bei weitem brennbarer als reiner Phosphor, und verlangen daher eine um so mehr vorsichtige Behandlung; sie entzünden sich häufig im trocknen Zustande von freien Stücken, wenn die äußere Temperatur höher ist.

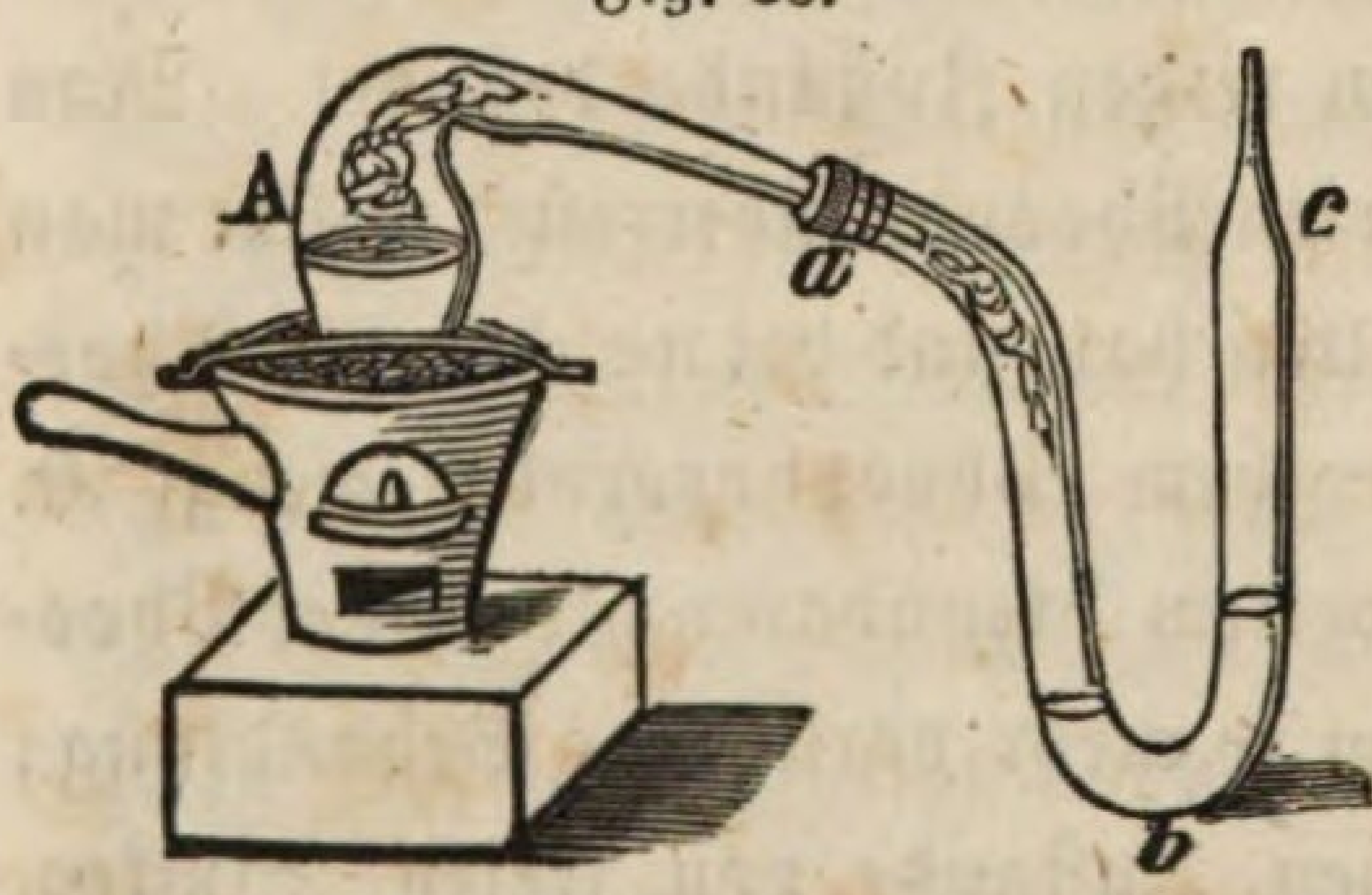
Der Phosphor verändert sich selbst in gut verkorkten Flaschen unter Wasser, wenn er dem Lichte ausgesetzt ist; er verliert seine Durchscheinenheit an der Oberfläche. Es scheint jedoch unter diesen Umständen nur eine physikalische Veränderung, eine andere Molecularanordnung stattzufinden. Diese Veränderung erfolgt viel langsamer beim Abschluß des Lichts, man muß also in den Laboratorien Sorge tragen, daß die Phosphor enthaltenden Flaschen in dunkeln Etuis, in Büchsen von Eisenblech oder Pappe aufbewahrt werden.

Der Phosphor erlangt bei plötzlicher Abkühlung eine ähnliche Modification, als der Schwefel unter denselben Umständen; allein es ist

viel schwerer, sie hervorzubringen. Wenn man bei einer seinem Siedepunkte nahe liegenden Temperatur geschmolzenen Phosphor in kaltes Wasser gießt, so erhält man eine dunkelbraune Masse, deren Consistenz von der des gewöhnlichen Phosphors sehr verschieden ist. Dieser Versuch glückt nur mit sehr reinem Phosphor, welcher mehrmals der Destillation unterworfen worden ist. Die Gegenwart einer sehr geringen Menge fremdartiger Substanzen reicht hin, um die physikalischen Eigenschaften des Phosphors wesentlich zu verändern. Ein Tausendtheilchen Schwefel macht ihn selbst in einer Temperatur von 20° brüchig.

Der in nicht hoher Temperatur zum Sieden gebrachte Phosphor kann leicht in Glasgefäßen destillirt werden; allein es muß dieser Versuch unter Anwendung der größten Vorsichtsmaßregeln wegen der außerordentlich leichten Entzündlichkeit des Phosphors ausgeführt werden. Will man nur eine kleine Quantität destilliren, so bringt man den Phosphor in eine Retorte *A* (Fig. 36), deren Hals man mit einer ziemlich weiten Uförmigen Röhre *abc* verbindet; in letzterer befindet sich etwas Wasser, welches den Zweck hat, die Communication mit der äußern Luft abzuschließen und den destillirten Phosphor aufzusammeln. Man erwärmt jetzt die Retorte,

Fig. 36.



die ausgedehnte Luft drückt auf das Wasser und bringt es im zweiten Schenkel der U-Röhre etwas zum Steigen, bis sie die flüssige Säule in Blasenform durchstreicht. Der Phosphor fängt bald an zu destilliren, verdichtet sich und sinkt in der Uförmigen Röhre zu Boden, wo er flüssig bleibt, wenn die Temperatur des Wassers höher als 40° ist. Wenn die Destillation aufzuhören oder selbst blos langsamer zu werden beginnt, so kann ein Zurücktreten des Wassers stattfinden; allein dieses Zurücktreten ist mit wenig Unannehmlichkeit verknüpft, wenn der Apparat zweckmäßig eingerichtet ist. Die Phosphordämpfe haben sich in der Retorte selbst verdichtet, wodurch ein leerer Raum entstanden ist. Durch den Druck der äußern Luft steigt das Wasser

im Theile *a* der Uförmigen Röhre und ist dieser nicht weit genug, so dringt das Wasser bis in die Retorte, wodurch sie Veranlassung zu deren Explosion wird; der Experimentirende läuft hierbei Gefahr, durch den Phosphor gefährlich verbrannt zu werden. Wenn hingegen der Schenkel *a* weit genug ist, um sämmtliches Wasser zu fassen, so streicht die Luft in Blasenform in die Retorte und es ist keine Explosion zu befürchten. Es vertritt dann die Röhre *a b* zugleich die Stelle des Recipienten und die des Sicherheitsrohrs.

§. 75. Wir haben bemerkt, daß der Phosphor unter dem Einflusse des Sonnenlichts eine rothe Farbe annimmt; er verwandelt sich hierbei in eine sehr merkwürdige isomere Modification, in der derselbe Eigenschaften annimmt, die vollkommen von denen verschieden sind, welche der gewöhnliche Phosphor zeigt. Man erhält diesen rothen Phosphor in großer Menge, wenn man Phosphor mehrere Stunden hindurch einer Temperatur zwischen 230°—250° in einem Gase aussetzt, welches keine chemische Einwirkung auf ihn äußert. Man macht den Versuch in einer Retorte, welche vorher mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas angefüllt worden ist. Ein beträchtlicher Theil Phosphor destillirt über und verdichtet sich in Form von gewöhnlichem Phosphor; ein anderer Theil wandelt sich in rothen Phosphor um, dessen Menge sich während der Operation vergrößert. Man läßt schließlich die Retorte erkalten, behandelt wiederholt das Ganze mit Schwefelkohlenstoff, welcher den gewöhnlichen Phosphor auflöst und den veränderten Phosphor in Gestalt eines amorphen mehr oder weniger rothen Pulvers zurückläßt.

Der rothe Phosphor ist vom gewöhnlichen eben so sehr in seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften verschieden. Während der gewöhnliche Phosphor bei 44° schmilzt, kann der rothe bis auf 250° erwärmt werden, ohne daß er schmilzt; bei 260° kehrt er in den Zustand des gewöhnlichen Phosphors zurück.

Der rothe Phosphor hat keinen bemerklichen Geruch in der gewöhnlichen Temperatur; er verändert sich nicht an der Luft und wird erst leuchtend, wenn man ihn bis zu 200° erhitzt. Er verbindet sich nicht mit dem Schwefel, selbst nicht bei einer Temperatur, in

welcher letzterer schmilzt, während gewöhnlicher Phosphor, schwach mit Schwefel erhitzt, sich unter Explosion mit demselben verbindet.

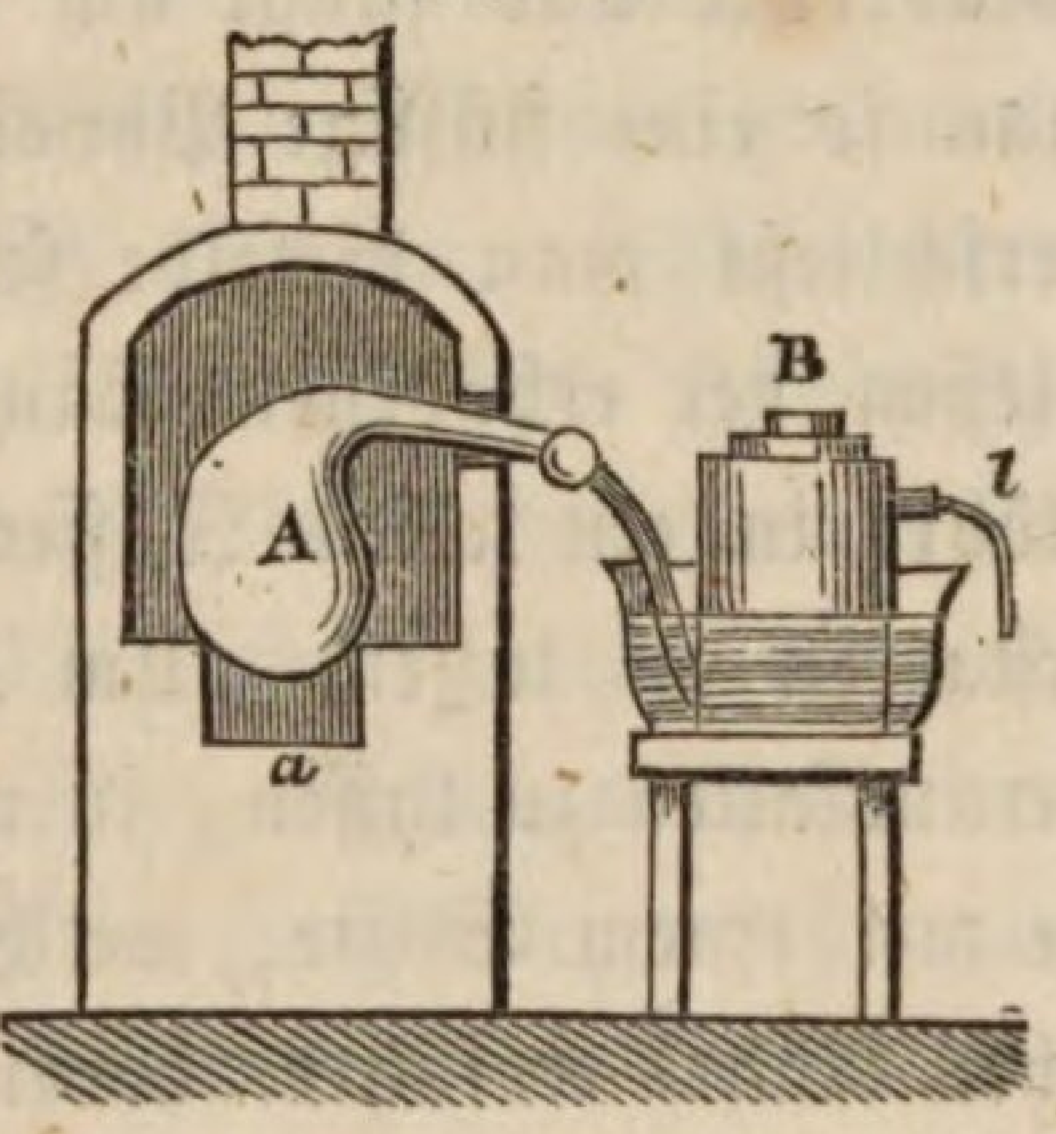
Diese zwei Modificationen des Phosphors bieten uns eins der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie dar; sie zeigen mehr Verschiedenheit in ihren physikalischen Eigenschaften, und in der Art und Weise ihres Verhaltens gegen Reagenzien, als viele verschiedene einfache Körper unter einander. Die chemische Identität der Molecule, aus welchen beide Modificationen bestehen, wird nur durch die vollkommene Identität der Verbindungen, welche sie erzeugen, bewiesen.

§. 76. Der Phosphor spielt eine große Rolle im thierischen Haushalte, denn es bestehen die Knochen theilweise aus ihm. Wenn man Knochen in Berührung mit der atmosphärischen Luft verbrennt, so werden die organischen Substanzen derselben vollkommen zerstört und verflüchtigen sich als gasförmige Producte. Die zurückbleibende Asche ist nichts weiter, als ein Gemenge von basisch phosphorsaurem Kalke und kohlensaurem Kalke. Aus der Asche der Knochen stellt man den Phosphor dar. Zu drei Gewichtstheilen Knochenasche setzt man zwei Theile Schwefelsäure und funfzehn bis zwanzig Theile Wasser; man rührt das Ganze mit einem Spatel gehörig um und überläßt es vier und zwanzig Stunden hindurch sich selbst. Die Schwefelsäure zersetzt den kohlensauren Kalk und bildet mit dem Kalk schwefelsauren Kalk, während die ausgeschiedene Kohlensäure gasförmig entweicht. Die Schwefelsäure wirkt ebenfalls auf den basisch phosphorsauren Kalk, allein sie zersetzt ihn nicht vollständig; sie bemächtigt sich nur eines Theils seines Kalks und bildet damit eine neue Quantität schwefelsauren Kalk, indem sich der basisch phosphorsaure Kalk in sauren phosphorsauren Kalk umwandelt. Letzteres Salz ist im Wasser sehr löslich, während der schwefelsaure Kalk im Gegentheil sehr wenig Löslichkeit im Wasser zeigt.

Man trennt die beiden Salze von einander, indem man das Ganze auf einen Spitzbeutel von Zwillich bringt, wodurch der schwefelsaure Kalk zurückgehalten wird, während die Lösung des sauren phosphorsauren Kalks durchfließt; man setzt zuletzt die Masse einem mehr oder weniger starken Drucke aus, um die Flüssigkeit so

gut wie möglich auszupressen. Die Lösung des sauren phosphorsauren Kalks wird in einem kupfernen Kessel bis zur Syrupconsistenz abgedampft; hierauf fügt man nach und nach in kleinen Mengen pulverisirte Kohle hinzu und trocknet das Ganze zur Trockniß ein. Die bei dunkler Rothglühhitze eingetrocknete Masse wird in eine irdene Retorte *A* (Fig. 37) eingetragen, welche äußerlich mit einem thonigen Lutum umkleidet ist. Der Hals der Retorte ist mit dem Tubulus eines kupfernen Recipienten *B* verbunden, der zur Hälfte Wasser enthält und mit einem Entwickelungsrohr *l* versehen ist. Der Recipient *B* steht in einem mit Wasser gefüllten Kübel, welches man in einer Temperatur von ungefähr 40° erhält, damit der Phosphor nicht fest werde und den Tubulus verstopfe. Man beginnt die Operation mit geringem Feuer. Es entwickeln sich brennbare Gase, welche aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehen. Der getrocknete saure phosphorsaure Kalk hält chemisch gebundenes Wasser zurück, welches sich erst in hoher Temperatur frei macht. Dieses Wasser begegnet im Moment seines Freiwerdens weißglühenden Kohlen und zersetzt sich dadurch, indem sich Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas bildet:

Fig. 37.



$$HO + C = CO + H$$

Der saure phosphorsaure Kalk zerfällt in basischen phosphorsauren Kalk, der sich nicht weiter verändert, und in Phosphorsäure, welche in Berührung mit den weißglühenden Kohlen Phosphor und Kohlenoxyd gibt.

Phosphorsäure { Phosphor
Phosphorsäure { Sauerstoff . . }
Kohle . . . . } Kohlenoxyd.

$$PhO^5 + {}_5C = Ph + {}_5CO.$$

Der Phosphor destillirt und verdichtet sich im flüssigen Zustande im Tubulus und im Recipienten. In der Retorte bleibt basisch phosphorsaurer Kalk zurück, der mit der überschüssig zugesetzten Kohle vermengt ist. Man filtrirt den Phosphor durch sämisch Leder,

welches man unter heißem Wasser ausdrückt und befreit ihn so von seinen Unreinigkeiten.

Um endlich der Masse stangenförmige Gestalt zu geben, unter der sie gewöhnlich im Handel vorkommt, taucht man in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor eine regelmäßig conisch geformte Glasröhre und saugt am andern Ende derselben ein wenig. Hat man so eine flüssige Phosphorsäule in die Röhre steigen lassen, so verschließt man dieselbe schnell mit dem Finger, um das Zurückfließen der erhobenen Säule zu verhindern, und taucht sofort die Röhre in ein kaltes Wasser enthaltendes Gefäß, um den Phosphor erstarren zu lassen. Um die Phosphorstange aus der Glasröhre herausfallen zu lassen, in welcher sie ihre Form erhielt, drückt man sie mit einem Stifte, welchen man in den engern Theil dieser konischen Röhre einführt, heraus.

§. 77. Die leichte Entzündlichkeit des Phosphors macht ihn zur Anwendung für Feuerzeuge und Zündhölzchen, die durch blose Reibung Feuer fangen, ganz besonders geeignet. Diese Anwendung hat seit einigen Jahren der Fabrikation des Phosphors eine große Ausdehnung verschafft.

Die Phosphorfeuerzeuge bestehen in kleinen Fläschchen aus Blei, auf deren Boden ein wenig Phosphor befindlich ist. Diese Fläschchen müssen immer sehr genau verschlossen gehalten werden. Um sich derselben zu bedienen, taucht man ein gewöhnliches Schwefelhölzchen hinein, welches geringe Spuren Phosphor mit heraushebt. Das Schwefelhölzchen entflammt nicht sofort; damit es Feuer fange, muß es auf einem Stück Holz oder irgend einem rauhen Körper gerieben werden. Der Gebrauch dieser Feuerzeuge bleibt immer mit Gefahr verbunden; sie hören bald auf ihre Dienste zu leisten, wenn man nicht darauf achtet, daß sie immer sorgfältig verschlossen bleiben. Der Phosphor absorbirt Sauerstoff aus der Luft, verwandelt sich in Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche Feuchtigkeit anziehen und dadurch verhindern, daß das Feuerzeug seine Schuldigkeit thut.

Die Phosphorzündhölzchen, welche man auch chemische Zündhölzchen nennt, sind gewöhnliche Schwefelhölzchen, an deren Ende

man eine geringe Quantität eines brennbaren Teiges anbringt, welcher bei einfacher Reibung gegen einen harten Körper Feuer fängt. Das brennbare Element dieser Teigarten ist immer Phosphor, allein man setzt Substanzen hinzu, die geeignet sind, Sauerstoff zur Bewerkstelligung der Entzündung zu liefern. Diese Körper sind salpetersaures oder chlorsaures Kali oder gewisse Metalloxyde wie Mangansuperoxyd oder ein Oxyd des Bleies, Minium genannt, welche leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben. Chlorsaures Kali macht diese Teige explosiv; beim Reiben des Zündhölzchens findet eine kleine Explosion statt, wobei bisweilen brennende Materie umhergeschleudert wird. Die Teigarten, welche mit salpetersaurem Kali bereitet sind, brennen ruhig; allein um ihnen den entsprechenden Grad der Leichtentzündlichkeit zu geben, muß man eine geringe Menge chlorsaures Kali hinzufügen.

Um den Teig darzustellen, läßt man eine entsprechende Menge Phosphor in Wasser von 50° schmelzen, fügt eine bestimmte Menge chlorsaures oder salpetersaures Kali hinzu, welche Salze sich im Wasser lösen, hierauf vereinigt man damit die Metalloxyde, wenn man deren anwendet, und einen Gummischleim. Man reibt das Ganze gut untereinander, bis man einen gleichartigen Teig erhalten hat, in welchem man mit blosem Auge kein Phosphorkügelchen mehr bemerkt. Man färbt den Teig gewöhnlich mit Berliner Blau oder mit Minium, von welchem letztern Körper er eine rothe Farbe erhält.

Man taucht die Schwefelhölzchen in diesen Teig, so daß sich nur an ihrem äußersten Ende davon anhängt und läßt sie alsdann trocknen. Wenn man diese Hölzchen auf einem harten und rauhen Körper reibt, so fängt die Phosphor enthaltende Masse Feuer; die Flamme theilt sich dem Schwefel mit, und dieser veranlaßt das Anbrennen des Holzes. Bisweilen mengt man den Teig, um die Reibung zu verstärken, mit einer entsprechenden Menge feingestoßenem Glase.

12. Arsenik.

Aequivalent = 937,5.

§. 78. Das Arsenik gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen den Metallen; allein seine Verbindungen zeigen so große Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des Phosphors, daß es zweckmäßig ist, das Studium beider Körper nicht zu trennen.

Das Arsenik ist ziemlich spröde und zeigt eisengraue Farbe; es besitzt metallischen Glanz; seine Dichtigkeit ist ungefähr 5,8. Erhitzt man das Arsenik bis zur dunkeln Rothglühhitze, so sublimirt es sofort ohne vorher zu schmelzen; so daß es scheint, als könne es nur den festen und gasförmigen Zustand annehmen. Doch liegt der Grund hiervon darin, daß der Schmelzpunkt des Arseniks bei gewöhnlichem Luftdrucke in unmittelbarer Nähe seines Siedepunkts sich befindet. Die flüchtigen Körper verbreiten schon unter ihrem Siedepunkte Dämpfe; diese Eigenschaft gehört sowohl flüssigen, als festen Körpern an. Das Arsenik gibt schon reichliche Dämpfe in einer Temperatur, welche unter der seines Siedepunkts liegt und kann, ohne die Temperatur seines Schmelzpunktes zu erlangen, vollständig verdampfen.

Allein man kann willkürlich die Entfernung des Schmelzpunktes der Körper von ihrem Siedepunkte vermehren. In der That, der Siedepunkt eines Körpers ist die Temperatur, bei welcher die Spannung seiner Dämpfe dem Drucke, welcher auf ihnen lastet, das Gleichgewicht hält; wenn man diesen Druck vermehrt, so erhöht man folglich den Siedepunkt, während man dabei nicht merklich einen Einfluß auf den Schmelzpunkt ausübt. Man erhält in der That das Arsenik geschmolzen, wenn man, anstatt es in einer offenen Röhre zu erhitzen, dasselbe in einer starken Glasröhre, welche an der Glasbläserlampe hermetisch verschlossen ist, einer höheren Temperatur aussetzt; der höhere Druck, welcher alsdann in der Glasröhre stattfindet, leistet der Verdampfung des Arseniks Widerstand, und dasselbe kann lange vor seinem Sieden schmelzen.

Der Dampf des Arseniks ist farblos, aber von einem eigen-

thümlichen Geruch nach Knoblauch begleitet; um diesen Geruch zu entwickeln, reicht es hin, ein kleines Körnchen von Arsenikpulver auf eine glühende Kohle zu werfen. Die Dichtigkeit dieser Dämpfe ist 10,37. Die Arsenikdämpfe verdichten sich immer krystallinisch und es ist leicht, auf dem Wege der Sublimation das Arsenik in Krystallen zu erhalten. Man bringt zu diesem Zweck eine gewisse Menge Arsenik in eine irdene Retorte, so daß nicht mehr als etwa ein Drittel des Bauchs derselben angefüllt wird; diese Retorte wird auf einen Ofen gebracht und nur der untere Theil derselben mit Kohlen umgeben. Damit die äußere Luft nicht so leicht in die Retorte dringe, verengt man die Oeffnung derselben mittelst eines Korkes, der mit einer kleinen Durchbohrung versehen ist; das sublimirte Arsenik verdichtet sich in dem obern Theile der Retorte und im Halse derselben. Wenn die Operation beendigt ist, läßt man die Retorte vollständig erkalten und findet die Haube derselben nach dem Zerbrechen mit glänzenden Krystallen übersäet.

Das Arsenik oxydirt sich an der Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; seine Oberfläche wird matt und bedeckt sich mit einem schwärzlichen Staube. Man kann leicht seinen metallischen Glanz wieder hervorrufen, wenn man dasselbe einige Stunden hindurch in einer Lösung von Chlor liegen läßt.

Das Arsenik ist brennbar und brennt mit schwärzlich-blauer Farbe; das Product der Verbrennung ist arsenige Säure. Man nennt im gemeinen Leben die arsenige Säure häufig Arsenik; sie wird bei metallurgischen Operationen durch Röstung von Arsenikmetallen erhalten. Die arsenige Säure wird leicht durch Kohle zersetzt, welche ihr den Sauerstoff entzieht und sie in reines Arsenik überführt.

§. 79. In den Künsten und Gewerben bereitet man das metallische Arsenik, indem man mittelst Hitze eine Verbindung von Arsenik, Schwefel und Eisen zersetzt, welche häufig in der Natur gefunden und von den Mineralogen „Mißpickel" genannt wird. Man bringt von dieser Substanz in gebrannte thönerne Cylinder von ungefähr ein Meter Länge und drei Decimeter Durchmesser; es werden einige Stücke altes Eisen beigegeben, um den Schwefel voll-

kommener zurückzuhalten; an den Thoncylinder wird ein zweiter angesetzt, der kürzer und weiter ist und als Recipient dient. Eine größere Zahl derartiger Sublimirgefäße werden in ein und denselben Ofen eingesetzt und bis zu lebhafter Rothglut erhitzt. Das Arsenikschwefeleisen verwandelt sich dadurch in Schwefeleisen, und das Arsenik sublimirt in der Vorlage. Man reinigt es durch eine wiederholte Destillation mit Zusatz von etwas Kohle.

---

13. Bor.

Aequivalent = 136,15.

§. 80. Das Bor*) findet sich in der Natur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure; letztere kommt sowohl frei als in Verbindung mit Basen vor. Um das Bor aus der Borsäure darzustellen, schmilzt man zuerst die Säure bei Rothglühhitze in einem Platintiegel, um sie von dem Wasser, welches sie enthält, frei zu machen; hierauf pulvert man sie möglichst fein und bringt das Pulver mit etwas Kalium oder Natrium in ein vollkommen trockenes, an dem einen Ende verschlossenes Glasrohr, welches man mit einigen Kohlen erwärmt. Im Momente der gegenseitigen Einwirkung erfolgt eine kleine Explosion. Das Kalium bemächtigt sich des Sauerstoffs von einem Theile Borsäure und verändert sich in Kali oder Kaliumoxyd, welches sich mit der noch unzersetzten Borsäure verbindet und borsaures Kali bildet. Wird nun die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das borsaure Kali auf und das Bor schwimmt in der Flüssigkeit als ein sehr feines Pulver herum. Man sammelt dieses Pulver auf einem kleinen Filtrum und wäscht es mit destillirtem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Waschwassers auf einer sehr reinen Glasplatte verdampft keinen merklichen Rückstand hinterläßt.

Das Bor stellt ein braunes Pulver dar, welches in der Rothglühhitze nicht schmilzt, wenn man es in einem Strom von Wasser-

---

*) Das Bor wurde gleichzeitig in England von Davy und in Frankreich von Gay-Lussac und Thenard entdeckt.

stoffgas oder in einem andern Gase erhitzt, welches keine chemische Einwirkung auf dasselbe äußert.

Erhitzt man das Bor bei Luftzutritt, so entzündet es sich und verbrennt zu Borsäure; allein es ist schwierig, auf diesem Wege alles Bor vollständig zu oxydiren, denn die Borsäure schmilzt, sowie sie sich bildet, und erzeugt dadurch gewissermaßen einen Firniß, welcher das noch unveränderte Bor vor weiterer Berührung mit der Luft schützt.

---

14. Kiesel.

Aequivalent = 266,7

§. 81. Der Kiesel*) ist einer der am häufigsten in der Natur verbreiteten Körper; in Verbindung mit dem Sauerstoff bildet er die Kieselsäure, welche auf unserer Erdoberfläche in sehr großer Menge auftritt.

Die Kieselsäure zersetzt sich, mit Kalium erhitzt, in kieselsaures Kali, wobei Kiesel oder Silicium frei wird. Allein die Zersetzung ist unvollkommen und das erzeugte Silicium unrein. Man zieht vor, mittelst Kalium eine Verbindung von Fluor mit Kiesel und von Fluor mit Kalium zu zersetzen, deren Darstellung wir weiter unten beschreiben werden. Man bringt beide Substanzen in ein gut getrocknetes Glasrohr und erhitzt dies mit einigen Kohlen.

Fluorkieselkalium . . . . . { Fluorkalium
{ Fluorkiesel . { Kiesel
{ Fluor } Fluorkalium.
Kalium . . . . }

$$(3kF + 2SiF^3 + 6k = 9kF + 2Si.)$$

Das Zersetzungsproduct wird in kaltes Wasser gebracht, welches das Fluorkalium auflöst; den Kiesel sammelt man auf einem kleinen Filter, und wäscht ihn so lange mit destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen des Waschwassers auf einer Glasplatte verdunstet keinen merklichen Rückstand mehr hinterläßt.

---

*) Kiesel wurde im reinen Zustande zuerst von Berzelius dargestellt.

Der Kiesel ist ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße nicht schmilzt; in Berührung mit der Luft erhitzt, entzündet es sich und verwandelt sich in Kieselsäure.

---

15. Kohlenstoff.

Aequivalent = 75,00.

§. 82. Der Kohlenstoff bietet ein sehr verschiedenartiges Ansehn dar. Man findet ihn in der Natur vollkommen rein und krystallisirt als Diamant. Dieser kommt in Alluvionsmassen vor, die von der Zerstörung alter Gebirgsmassen herrühren, deren Trümmer durch das Wasser fortgeführt worden sind, und sich dann in Thälern oder Ebenen abgelagert haben, welche sie in weiter Erstreckung bedecken; die wichtigsten Diamantgebiete befinden sich in Indien, auf der Insel Borneo und in Brasilien. Die Diamanten sind jedoch immer selten in diesen Trümmern, und um deren zu finden, müssen große Massen Sand und Gerölle durchsucht und ausgewaschen werden. Der rohe Diamant ist meistens rauh an seiner Oberfläche und nur schwach durchsichtig. Bisweilen ist seine Krystallform deutlich ausgebildet; seine Krystallflächen sind jedoch selten eben, sondern meistens mehr oder weniger convex; in Folge davon sind die Kanten selbst gekrümmt.

Der Diamant ist am häufigsten farblos, jedoch findet man ihn auch in verschiedenen Farbennüancen. Die gewöhnlichen Farben sind gelb, und mehr oder weniger dunkelbraun, bis schwarz; man findet jedoch auch blaue, rosenrothe und grüne Diamanten. Die Dichtigkeit des Diamants schwankt von 3,50—3,55.

Der Diamant ist der härteste aller bekannten Körper; er ritzt alle andern ohne Ausnahme; seine natürlichen Flächen zeigen mehr Härte als die geschliffenen. Diese Erscheinung ist übrigens häufig im Mineralreiche. Die Glaser bedienen sich des Diamants, um das Glas nach bestimmten Richtungen zu spalten; sie nehmen dazu Diamantbruchstücke, welche die natürliche, gekrümmte Oberfläche zeigen, und befestigen sie am untern Ende eines Griffs in ent-

sprechender Weise, indem sie sich dadurch einen sogenannten Vorreißer verschaffen. Um von einer Glastafel einen Streifen von bestimmter Breite zu trennen, bringen sie ein Lineal auf die Linie, nach welcher das Glas geschnitten werden soll, worauf sie mit dem Diamant am Lineale hinfahren. Sie ziehen dadurch eine sehr feine Linie auf der Glastafel, nach welcher das Glas leicht bricht; so daß ein geringer Druck auf beide, durch die Linie markirte Theile der Platte hinreicht, um eine Trennung mit glattem, geradem Bruche zu veranlassen.

Der Diamant kann nur mit Hülfe seines eigenen Staubes geschliffen werden. Der Ausschuß von den rohen Diamanten wird in einem Stahlmörser zerstoßen und ihr Pulver dient zum Schleifen der sortirten Steine.

Da der Diamant reiner krystallisirter Kohlenstoff ist, so hat man, in der Hoffnung ersteren zu erhalten, eine Menge Versuche gemacht um künstlich krystallisirten Kohlenstoff darzustellen; allein alle Versuche sind bis jetzt fruchtlos gewesen. Der Kohlenstoff ist selbst in den höchsten Hitzgraden, welche wir in unsern Schmelzöfen darstellen können, vollkommen unschmelzbar, so daß man nicht hoffen kann, ihn auf dem Wege der Schmelzung zu krystallisiren. Auf der andern Seite kennen wir kein Auflösungsmittel dieses Körpers, so daß wir ebenfalls nicht aus Auflösungen krystallisiren lassen können. Schmelzendes Gußeisen löst allerdings mehr Kohle auf, als es in niedrigerer Temperatur erhalten kann, und scheidet deshalb beim Erkalten einen Theil aus, welcher krystallinische Formen zeigt. Allein es sind schwarze glänzende Flitter und Lamellen, oft von bedeutender Ausdehnung, ohne alle Aehnlichkeit mit dem Diamante. Man kennt diesen krystallinischen Kohlenstoff unter dem Namen „Graphit.“

Bringt man Diamant zwischen die Kohlenspitzen einer kräftigen galvanischen Säule, so nimmt er eine außerordentlich hohe Temperatur an und wird so lebhaft weißglühend, daß das Auge den Lichtglanz nicht zu ertragen im Stande ist. Beobachtet man ihn jedoch durch ein an einer Kerzenflamme geschwärztes Glas, so bemerkt man, daß er bedeutend aufbläht und sich in mehrere Stücke

zertheilt. Die erkaltete Masse zeigt ein ganz verändertes Ansehen, sie ist metallisch grau und zerreiblich geworden, und gleicht in allen Stücken den aus fetten Steinkohlen erhaltenen Coaks. Dieser Versuch scheint zu beweisen, daß eine hohe Temperatur der Existenz des Kohlenstoffs im Zustande des Diamants nicht günstig ist, und daß die Bildung des Diamants nicht in einer sehr hohen Temperatur stattgefunden hat.

§. 83. Die Natur bietet den Kohlenstoff auch in einem zweiten krystallisirten Zustande dar, der von dem des Diamants völlig verschieden ist, nämlich in Gestalt sehr dünner Flitter oder Lamellen von grauer metallischer Farbe. Diese bisweilen äußerst kleinen Blättchen sind häufig übereinander gelagert, und bilden dann eine glänzende Masse, welche sich leicht mit dem Messer spalten läßt und auf dem Papier bleigrauen Strich gibt. Diese Masse ist in den Künsten und Gewerben unter dem Namen „Wasserblei“ bekannt und wird zur Fabrikation von Bleistiften verwendet.

Die organischen Substanzen sind hauptsächlich Verbindungen aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Setzt man sie einer hohen Temperatur aus, so entweicht der Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und ein Theil des Kohlenstoffs in Form von flüchtigen Verbindungen und ein anderer Theil Kohlenstoff verbleibt als Rückstand. Dieser Kohlenstoff bietet alsdann, je nach der Natur der organischen Masse, ein sehr verschiedenes Ansehen dar. Glüht man zum Beispiel ein Stück Holz, so zeigt der zurückbleibende Kohlenstoff eine schwarze Farbe und auf seinem Bruche die Struktur des Holzes, aus dem er entstanden ist. Glüht man Zucker oder eine animalische Substanz, so bleibt eine äußerst leichte, schwarze, aufgeblähte Kohle, welche das Ansehen einer geschmolzenen Masse hat. Allein es war nicht die Kohle, welche eine Schmelzung erlitt; die organische Masse, welche bei der ersten Einwirkung der Hitze anfing zu schmelzen, wurde bei fortschreitender Zersetzung mehr und mehr teigartig und blähte sich durch die sie durchstreichenden Gasblasen nach und nach auf.

Die Steinkohlen liefern, beim Abschluß der Luft geglüht, eine Kohle, welche man Coaks nennt und die, je nach der Beschaffen-

heit der Steinkohle, ebenfalls sehr verschiedenartiges Ansehen zeigt. Die fetten Steinkohlen beginnen zu schmelzen, ehe sie sich zersetzen, und geben eine aufgeblähete Kohle von grauem, metallisch glänzendem Ansehen. Die Anthracite, welche nur einen höchst geringen Gewichtsverlust durch Glühen bei abgeschlossener Luft erleiden, geben eine Kohle, welche noch die Gestalt und oft das Ansehen des Anthracitbruchstücks, aus welchem sie entstanden ist, zeigt.

Gewisse organische Substanzen erleiden beim Brennen an der Luft eine nur theilweise Verbrennung. Sie brennen mit einer rußenden Flamme, welche Kohle in Gestalt eines äußerst feinen schwarzen Staubes absetzt. Man erhält einen derartigen Absatz, wenn man eine Glasplatte in den obern Theil einer Lichtflamme bringt. Diese staubförmige Kohle führt in den Künsten und Gewerben den Namen „Rauchschwarz, Lampenruß oder Kienruß". Man stellt ihn gewöhnlich durch Verbrennen von Harz oder Theer in einer verschlossenen Kammer dar. Der so erhaltene Ruß ist stets noch mit öligen Substanzen vermengt; will man sich desselben als Kohle bedienen, so muß man ihn bei abgehaltener Luft in einem Tiegel glühen.

Der Kohlenstoff zeigt in diesen verschiedenen Zuständen sehr verschiedene physikalische Eigenschaften; seine Dichtigkeit schwankt in ausgedehnten Grenzen: es ist nämlich,

die Dichtigkeit des Diamant 3,50
" " des natürlichen Graphits . 2,20
" " des gepulverten Coaks . . 1,60—2,00.

Die Holzkohle zeigt in Folge ihrer Porosität sehr verschiedene Dichtigkeiten. Die Holzkohle scheint beim ersten Anblick leichter zu sein als das Wasser, denn sie schwimmt auf demselben; allein es ist leicht zu ersehen, daß diese Eigenschaft ihren Grund in den vielen kleinen Zwischenräumen, in welche das Wasser nicht eindringen kann, in der Porosität der Kohle hat. Wenn man die Kohle pulverisirt, so sinkt sie leicht zu Boden.

Die gewöhnliche Kohle ist ein schlechter Leiter der Wärme; man kann ein Stück an dem einen Ende anzünden, und am andern nahen Ende mit den Fingern halten, ohne merkliche Wärme zu em-

pfinden. Ebenso ist gewöhnliche Kohle auch ein schlechter Leiter der Elektricität; sie wird aber im Gegentheil durch anhaltend starkes Glühen ein guter Leiter derselben. So sind z. B. die unvollkommen ausgebrannten Kohlen aus unsern Oefen und Herden gute Leiter der Elektricität, so daß man die Enden der Blitzableiter mit denselben zu umgeben pflegt, um das Ausströmen der Elektricität in den Boden zu erleichtern.

§. 84. Diejenigen Varietäten der Kohle, welche sehr porös sind, zeigen sehr merkwürdige Eigenschaften in Bezug auf Absorption, von denen man in den Künsten und Gewerben Vortheil zu ziehen gewußt hat. Wenn man mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen nimmt und sie in eine Quecksilberwanne taucht, um sie bei Luftabschluß auszulöschen und hierauf dieselbe, ohne sie aus dem Quecksilber herauszubringen, in eine mit irgend einem Gas gefüllte Glocke bringt, so ist sie fähig, eine beträchtliche Menge von diesem Gase zu absorbiren. Diese Menge ist sehr verschieden, je nach der Natur des Gases und der Kohle. Ein Maß Buchsbaumkohle absorbirt 35 Maß Kohlensäure und 90 Maß Ammoniakgas.

Wenn man in eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke eine poröse Kohle bringt, welche einige Zeit lang in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas verweilt und folglich eine beträchtliche Quantität von diesem Gase absorbirt hat, so erhitzt sich diese Kohle von selbst, es scheidet sich Schwefel aus und Wasser so wie schweflige Säure wird gebildet. Bisweilen ist die Entzündung dabei so plötzlich, daß eine Explosion erfolgt. Aehnliche Erscheinungen treten mit andern brennbaren Luftarten ein.

Die Kohle absorbirt ebenfalls Farbstoffe aus ihren wäßrigen Lösungen. Wenn man einige Minuten hindurch Rothwein mit gewissen porösen und gepulverten Kohlenarten schüttelt, so verliert derselbe seinen Farbstoff vollständig und geht farblos durch das Filter. Die Kohle absorbirt auf gleiche Weise viele riechende Stoffe; so verliert stillstehendes Wasser, welches einen stinkenden Geruch verbreitet, diesen Geruch durch längere Berührung mit Kohle. In Folge dieser Eigenschaft läßt man das Innere der Tonnen, in

welchen man Wasser für Seefahrten aufbewahren will, schwach verkohlen.

Die verschiedenen Kohlensorten haben ein sehr verschiedenes Absorptionsvermögen. Während es beim Graphit und bei der Steinkohle geradezu Null ist, zeigt es sich bei der Holzkohle in einem hohen Grade, und zwar um so mehr, je zahlreicher die Poren dieser Kohlen sind. Diejenige Kohle jedoch, welche man durch Calcination der Knochen erhält, zeigt jene Eigenschaft im höchsten Grade. Wenn man Knochen in verschlossenen Gefäßen calcinirt, so verkohlt man die animalischen Substanzen derselben, und erhält eine äußerst poröse Kohle, gemengt mit den erdigen Stoffen der Knochen. Diese Kohle führt in den Künsten und Gewerben den Namen Thierkohle, Knochenkohle, Beinschwarz.

§. 85. Die Kohle verbrennt an der Luft und verwandelt sich dabei in ein Gas, in Kohlensäure. Ihre Verbrennung erfolgt in Sauerstoffgas viel lebhafter. Man befestigt die Kohle an dem einen Ende eines Eisendrahts, entzündet sie hierauf an einer Spirituslampe, welche man mit einem Löthrohr auf dieselbe richtet und taucht sie dann möglichst schnell in eine mit Sauerstoff gefüllte Glasflasche, worin sie mit großem Glanze fortbrennt. Es ist leicht zu erkennen, daß sich bei der Verbrennung ein saures Gas gebildet hat, denn gießt man in die Flasche eine geringe Menge blaue Lackmustinctur, so wird dieselbe roth. Gießt man Kalkwasser in die Flasche, so wird dasselbe milchig und gibt einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Die verschiedenen Kohlensorten sind in demselben Verhältnisse weniger brennbar, als sie dichter sind. So brennt z. B. Holzkohle in der Luft; die dichten Coaks, und vorzüglich die von Anthracit abstammenden, brennen nur in einem sehr raschen Luftstrome, wie er durch ein Gebläse erzeugt wird; der Graphit und der Diamant brennen, selbst bis zum Weißglühen erhitzt, nicht in der Luft, wohl aber im Sauerstoffe fort. Man befestigt einen kleinen Diamant am Ende einer Thonpfeifenröhre, welche selbst an einem umgebogenen Eisendrahte haftet; hierauf wird der Diamant stark vor dem Löthrohre erhitzt (am besten bedient man sich hierzu eines Sauerstoffgebläses) und, sobald er stark

glühend ist, in eine mit Sauerstoff gefüllte Glasflasche getaucht; er fährt hierin so lange fort zu brennen, bis er völlig aufgezehrt ist. Es ist leicht, mit Hülfe von Kalkwasser zu erkennen, daß sich Kohlensäure, wie bei der Verbrennung gewöhnlicher Kohle, gebildet hat.

Die Kohle hat sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff; sie ist übrigens nicht flüchtig; diese Eigenschaften machen die Kohle zu einem sehr werthvollen Reductionsmittel, welches beinahe allen andern Körpern den Sauerstoff entzieht.

Verbindungen der Metalloide unter sich.

Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff.

§. 86. Wir kennen zwei Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff. Die erste Verbindung, das Wasserstoffoxyd, ist nichts anderes als das Wasser. *)

Wasserstoffoxyd oder Wasser, HO.

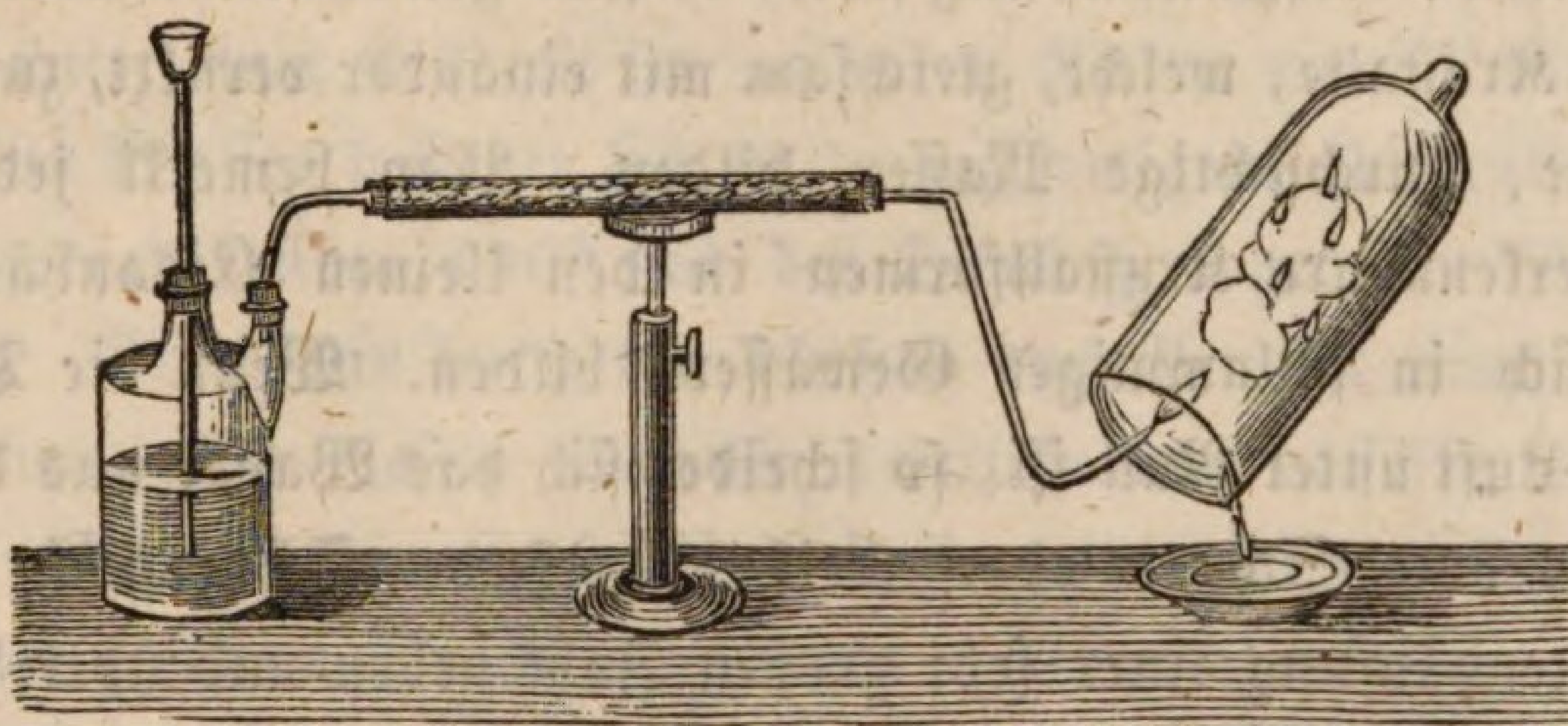
§. 87. Wir haben bereits früher bemerkt, daß an der Luft verbrennender Wasserstoff die Bildung von Wasser veranlaßt; soll jedoch der in §. 49 erwähnte Versuch beweisend sein, so muß der Wasserstoff vor seiner Verbrennung vollkommen getrocknet werden; ohne diese Vorsicht ließe sich einwenden, das Wasser, welches sich auf kältern Gegenständen niederschlägt, sei durch feuchte Gase zugeführt und rühre von der Auflösung her, deren Temperatur sich immer während der gegenseitigen Einwirkung der Körper erhöht. Man stelle, um trockenes Gas zu erhalten, einen Apparat zusammen. wie er aus Fig. 38 ersichtlich ist. Hält man jetzt über die Flamme eine tubulirte Glasglocke schwach geneigt, so rieselt das durch die

---

*) Das Wasser wurde von den Alten als eins der vier Elemente der Natur betrachtet. Erst gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts erkannte man, daß das Wasser eine aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Substanz sei. Priestley beobachtete zuerst, daß sich, wenn Wasserstoffgas in einem Glasgefäß verbrennt, sei es auf Kosten der atmosphärischen Luft oder auf Kosten des Sauerstoffs, an den Wänden des Gefäßes eine gewisse Menge Wasser absetzt. Allein die Zusammensetzung des Wassers wurde erst durch die fast gleichzeitigen Untersuchungen von Watt, Cavendish, und Lavoisier festgestellt.

Verbrennung entstandene Wasser von den Wänden der Glocke herab, und kann leicht in einem untergesetzten Schälchen aufgesammelt werden. Man kann auf diese Weise eine beliebig große Menge Wasser darstellen.

Fig. 38.



§. 88. Das reine Wasser ist geruch- und geschmacklos; es erscheint in dünnen Schichten vollkommen farblos; in großen Massen jedoch zeigt es eine sehr deutliche grünliche Färbung.

Das Wasser nimmt bei strenger Winterkälte den festen Zustand an. Man sieht als Nullpunkt des Thermometers diejenige Temperatur an, bei welcher die Umänderung stattfindet. Wenn man in ein geheiztes Zimmer ein mit gestoßenem Eis oder Schnee gefülltes Gefäß bringt, so beginnt das Eis sofort zu schmelzen und ein in das Gefäß gestecktes Thermometer zeigt, sobald die Schmelzung begonnen hat, beständig ein und dieselbe Temperatur, bis die letzten Eisbrocken verschwunden sind. Diese Temperatur hat man zu einem der zwei festen Punkte des Thermometers angenommen. Das Wasser kann übrigens bis unter Null abgekühlt werden, ohne in den festen Zustand überzugehen; dies findet statt, wenn man dasselbe langsam und vor jeder Erschütterung geschützt abkühlen läßt. Man hat auf diese Weise bis auf — 12° abgekühltes Wasser (12° unter Null) ohne daß es gefroren war, beobachtet; wenn man jedoch dem Gefäße, in welchem es sich befindet, einige etwas starke Erschütterung mittheilt, oder noch besser, wenn man in das Wasser einen fremden Körper bringt, so bildet sich das Eis augenblicklich, die Temperatur steigt auf Null und erhält sich auf diesem Punkte, bis alles Wasser

in den festen Zustand übergegangen ist. Eine ähnliche Erscheinung läßt sich beim Schmelzen aller Körper beobachten.

Die Verwandlung des flüssigen Wassers in Eis ist in der That eine wirkliche Krystallisation auf dem Wege der Erstarrung aus dem geschmolzenen Zustande; allein selten findet bei dieser Krystallisation eine deutliche Krystallbildung statt: es sind gewöhnliche feine, nadelförmige Krystalle, welche, gleichsam mit einander verfilzt, zusammenhängende, durchsichtige Massen bilden. Man bemerkt jedoch bisweilen erkennbare Krystallformen in den kleinen Eisanhäufungen, welche sich in schlammigen Gewässern bilden. Wenn die Temperatur der Luft unter Null ist, so scheidet sich das Wasser aus derselben in Form von Schnee oder Reif ab. Jede Schneeflocke ist eine Zusammenhäufung einer sehr großen Zahl neben und über einander gelagerter Krystalle.

Das Wasser vermehrt beim Gefrieren sein Volumen, so daß die Dichtigkeit des flüssigen Wassers größer ist, als die des in den starren Zustand übergegangenen. Die flüssigen Körper sowohl als die starren vermehren ihr Volumen — dehnen sich aus — wenn man ihre Temperatur erhöht; das flüssige Wasser zeigt in Bezug auf die ersten Temperaturgrade unserer Thermometerscala eine Ausnahme. Weit entfernt sich auszudehnen, erleidet das Wasser im Gegentheil zwischen Null und 4° aufwärts eine Zusammenziehung; bei 4° zeigt es das Minimum des Volumens und folglich das Maximum seiner Dichtigkeit. Ueber 4° bis zu den höchsten Temperaturen, bei welchen man es beobachtet hat, dehnt es sich fort und fort aus. Man ist übereingekommen, diejenige Dichtigkeit, welche das Wasser bei 4° zeigt, als Einheit anzunehmen, und auf diese Einheit die Dichtigkeit aller übrigen Körper zu beziehen. Für die Dichtigkeit des Eises ergibt sich bei dieser Annahme die Zahl: 0,94. Die Kraft, mit der sich das Wasser beim Gefrieren ausdehnt, ist außerordentlich groß, sie zersprengt die dicksten Bomben. Sehr feste, aber poröse Gesteine, werden im Winter, wenn das in den Poren befindliche Wasser gefriert, häufig auseinander gesprengt.

§. 89. Das Wasser nimmt leicht den gasförmigen Zustand an; die Temperatur, bei welcher diese Umänderung stattfindet,

hängt vom Drucke der Luft ab. Zum zweiten festen Punkt am Thermometer, welcher bei der 100theiligen oder der Centesimalscala mit 100 bezeichnet ist, hat man die Temperatur gewählt, bei der das Wasser unter einem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe siedet. Die Temperatur, bei welcher das Sieden stattfindet, vermindert sich mit dem Drucke; so siedet z. B. das Wasser unter einer Eisdecke im luftleeren Raume einer Luftpumpe.

Das Wasser befindet sich in dampfförmigem Zustande, wenn die Temperatur über 100° und der Druck geringer als 760 Millimeter ist. Man kann durch den Versuch das Gewicht eines bestimmten Volums von diesem Dampfe ermitteln und dasselbe mit einem gleichen Volum atmosphärischer Luft von gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke vergleichen; wir werden dieses Verhältniß die Dichtigkeit des Wasserdampfes nennen. Wenn wir ihren Zahlenwerth für 100° übersteigende und nach und nach steigende Temperaturen bestimmen, so bemerken wir, daß von ungefähr 130° an dieses Verhältniß für alle höheren Temperaturen constant ist, und durch den Bruch 0,622 ausgedrückt werden kann. Diesen Werth werden wir für die Dichtigkeit des Wasserdampfes ansehen. Man bestimmt auf diese Weise die Dichtigkeiten anderer Gase und Dämpfe.

Das Wasser erzeugt an der Luft sehr deutlich Dämpfe; die Bildung dieser Dämpfe findet um so häufiger statt, je trockner die Luft, je weniger sie mit Wasserdämpfen gesättigt und je höher ihre Temperatur ist. Man sagt das Wasser verdunstet an der Luft.

Die Luft enthält immer eine gewisse Menge Wasserdämpfe; sie befindet sich bei Regenwetter und zur Winterzeit nahe auf ihrem Sättigungspunkte; oft weit davon entfernt ist sie im Gegentheil in warmen Sommertagen. Gewisse Substanzen haben das Vermögen, der Luft das in ihr enthaltene Wasser zu entziehen, selbst wenn sie nicht damit gesättigt ist, und sich in diesem Wasser aufzulösen. Derartige Substanzen haben den Namen „zerfließliche Substanzen“ erhalten; solche sind z. B. Chlorcalcium, kohlensaures Kali u. s. w. Andere wasserhaltige Substanzen verlieren im Gegentheil leicht einen Theil ihres Wassers durch die sie umgebende Luft, wenn dieselbe

noch nicht damit gesättigt ist, und zerfallen dabei zu Pulver; man nennt sie: efflorescirende, verwitternde Substanzen. Schwefelsaures Natron gehört zur Classe der letztern. Es ist einleuchtend, daß ein Körper nicht in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft verwittern kann, und daß im Gegentheil alle auflöslichen Substanzen in einer solchen Luft zerfließlich sein werden.

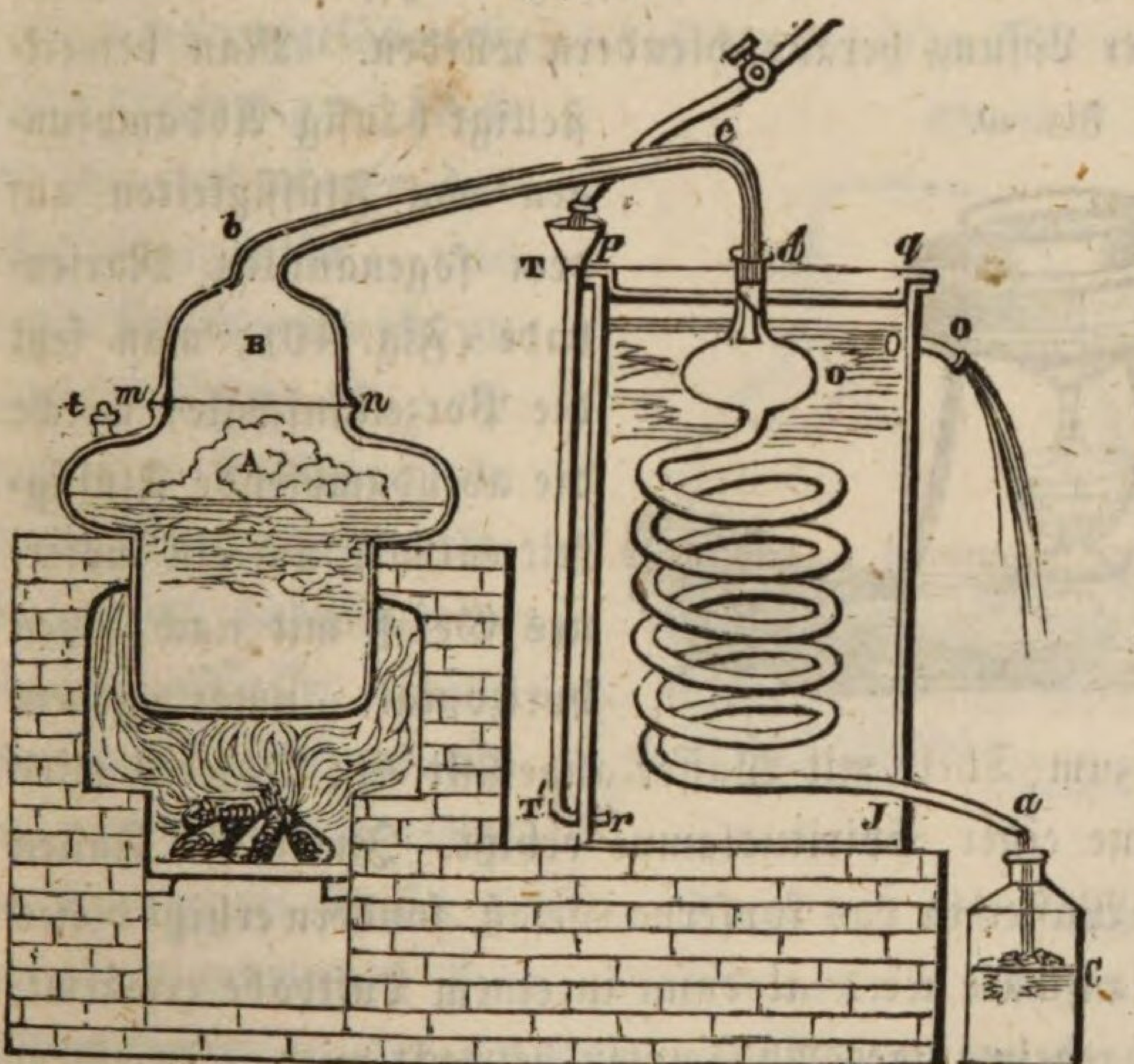
Es kommt jedoch auch vor, daß Körper verwittern, indem sie Feuchtigkeit aus der Luft anziehen; dieser Umstand findet bei krystallisirten oder geschmolzenen Körpern statt, welche Verwandtschaft zum Wasser haben, und mit demselben nicht zerfließliche Verbindungen eingehen. Das geschmolzene schwefelsaure Natron zieht, der feuchten Luft ausgesetzt, Wasser aus derselben an und zerfällt zu Pulver.

§. **90.** Das Wasser der Flüsse und Quellen, selbst wenn es vollkommen hell und klar erscheint, ist dennoch kein chemisch reines Wasser; man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine geringe Menge eines solchen Wassers in einem Schälchen zur Trockniß verdunstet, wobei immer ein deutlicher Rückstand hinterbleibt.

Das Regenwasser ist beinahe völlig reines Wasser; allein da es gewöhnlich auf Dächer fällt, ehe es aufgesammelt wird, so enthält es immer eine kleine Menge fremdartiger Substanzen aufgesammelt. Man reinigt das Wasser dadurch, daß man es der Destillation unterwirft. Da man oft große Mengen destillirten Wassers in den Laboratorien verbraucht, so führt man diese Destillation im größern Maßstabe in sogenannten Destillirblasen aus. Dieser Destillirapparat (Fig. 39) besteht in einem kupfernen Kessel *A*, welcher in einem aus Ziegelsteinen bestehenden Ofen eingemauert ist; auf diesem Kessel, oder richtiger auf dieser Blase befindet sich ein kugelförmiger Deckel *B*, welcher in das gebogene Rohr *b c d* ausläuft; letzteres steht mit einem Schlangenrohr in Verbindung. Dieses Schlangenrohr befindet sich in einem großen cylindrischen Gefäße *p q r j* aus Metall, welches man voll Wasser hält. Das Ende des Schlangenrohrs mündet bei *a* außerhalb des Cylinders. Durch die Oeffnung *t* läßt man das Wasser einfließen, welches destillirt werden soll. Da das Wasser im Cylinder, der als Kühlfaß dient, sich noth-

wendiger Weise in Folge der Verdichtung von Dämpfen im Schlangenrohre nach und nach erwärmt, so muß man dasselbe von Zeit zu Zeit erneuen. Am besten geschieht dies, wenn man ein höher stehendes

Fig. 39.



Gefäß mit kaltem Wasser hat, und aus diesem nach und nach durch die äußere Röhre *T T* in den untern Theil des Cylinders letzteres einströmen lassen kann. Auf diese Weise befindet sich das kalte Wasser immer im untern Theile und das erwärmte fließt durch die oben angebrachte Oeffnung *O* im entsprechenden Verhältniß ab. Man kann den Zufluß des kalten Wassers so regeln, daß das warme bei seinem Abfluß aus *O* nahezu die Temperatur von 100° hat. Es dient im letzteren Falle zur Speisung des Kessels, wodurch man Brennmaterial erspart.

§. **91.** Das Wasser löst eine große Zahl fester und flüssiger Substanzen auf; im Allgemeinen lösen sich dieselben in um so größerer Menge auf, je höher die Temperatur des Wassers ist; so daß, wenn man eine in der Hitze gesättigte Lösung dieser Substanzen bereitet und sie alsdann der Abkühlung überläßt, ein Theil der Substanz herauskrystallisirt. Um den übrigen Theil der aufgelösten Substanz zu erhalten, muß man das Wasser, welches ihn in Lösung erhält, abdampfen. Zu diesem Zwecke bringt man die Lösung in eine Porzellanschale und erhitzt letztere mittelst einer darunter gelegten glühenden Kohle, oder besser mit Hülfe einer Spirituslampe. Diese Arbeit erfordert Vorsicht, wenn man nicht die geringste Menge der

aufgelösten Substanz verlieren will, wie man dies bei chemischen Analysen vermeiden muß. Man darf alsdann die Flüssigkeit nicht bis zum Sieden erhitzen, weil die am Boden der heißen Schale sich bildenden Dampfblasen an der Oberfläche zerplatzen und unfehlbar kleine Mengen der Lösung herausschleudern würden. Man bewerkstelligt häufig Abdampfungen von Flüssigkeiten auf dem sogenannten Marienbade (Fig. 40); man setzt die Porzellanschale, welche die abzudampfende Flüssigkeit enthält, auf ein kupfernes Gefäß mit nach innen horizontal umgebogenem Rande, welches zum Theil mit Wasser angefüllt ist; letzteres wird durch die Flamme einer Spirituslampe erhitzt. In andern Fällen bringt man kein Wasser in das kupferne Gefäß, sondern erhitzt dieses leer; die Porzellanschale wird alsdann in einem Luftbade erwärmt, wodurch ein sehr regelmäßiges Abdampfen bezweckt wird. In einem Laboratorium endlich, in welchem eine große Zahl verschiedener Auflösungen abgedampft werden, bringt man alle Porzellanschalen auf ein gemeinschaftliches Sandbad, welches durch Holz- oder Kohlenfeuerung erhitzt wird.

Fig. 40.



Es kommt häufig vor, daß die Abdampfung sehr langsam und bei niedriger Temperatur stattfinden muß. Man stellt in diesem Falle die Schale auf ein flaches Glasgefäß, welches concentrirte Schwefelsäure enthält, und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke (Fig. 41). Die Schwefelsäure zieht die Feuchtigkeit der Luft in demselben Maße an, als diese Wasser aus der Auflösung aufnimmt. Die Verdunstung erfolgt viel schneller, wenn man die Schalen unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt und denselben luftleer macht.

Fig. 41.

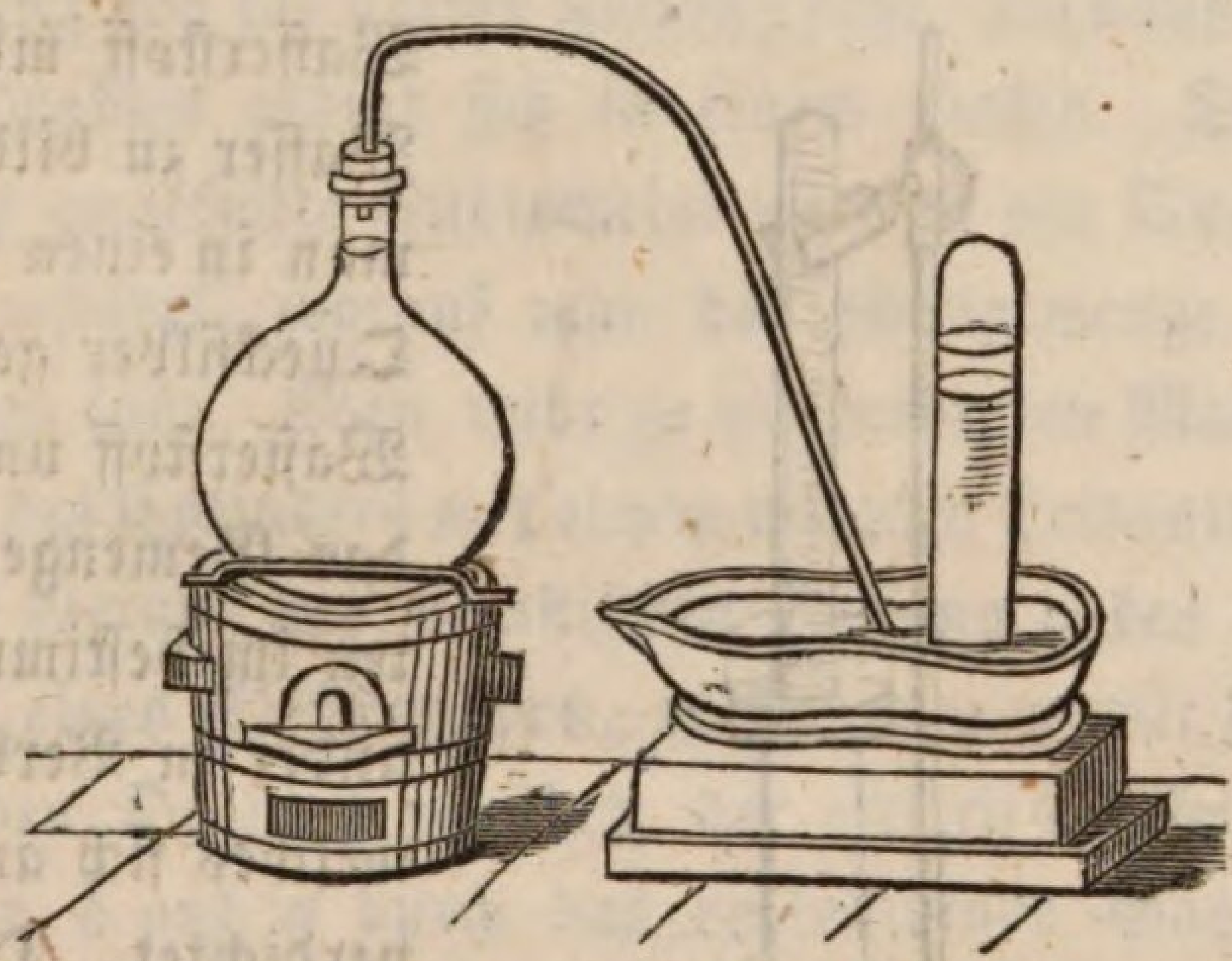


§. 92. Das Wasser löst ebenfalls Gasarten auf. Die Auf-

löslichkeit ein und desselben Gases ist um so größer, je niedriger die Temperatur und je stärker der Druck ist, welcher auf die Lösung durch das noch ungelöste Gas ausgeübt wird.

Man kann leicht mittelst des folgenden Versuchs das Gesammtvolum des aufgelösten Gases bestimmen: man füllt einen Glasballon (Fig. 42) völlig mit Wasser an, und ebenso das Gasleitungsrohr, was durch Ansaugen leicht zu bewerkstelligen ist, ehe man den Kork in dem Halse des Ballons befestigt; das dadurch verdrängte Wasser fließt durch das Ableitungsrohr aus und man erhält einen vollständig mit Wasser gefüllten Apparat. Man führt das Ende des aufwärts gebogenen Leitungsrohrs unter einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder, der auf der Quecksilberwanne steht,*) und erhitzt alsdann den Ballon.

Fig. 42.



Wenn die Temperatur des Wassers sich 40—50° nähert, so bemerkt man eine Menge kleiner Bläschen an den Wänden des Kolbens (Ballons) sich entwickeln. Man erhöht die Temperatur des Wassers bis zum Sieden und erhält es einige Minuten darin, wobei der Wasserdampf die entwickelte Luft vollständig in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder treibt. Das Volum der angesammelten Luft wird gemessen und mit dem des Wassers, aus dem es herrührt, verglichen.

§. **93.** Das Wasser verbindet sich mit einer großen Zahl von Körpern. Gegen starke Säuren spielt es die Rolle einer schwachen Basis; während es im Gegentheil als eine schwache Säure gegen starke Basen auftritt.

Das Wasser tritt mit vielen Salzen in Verbindung, wenn man

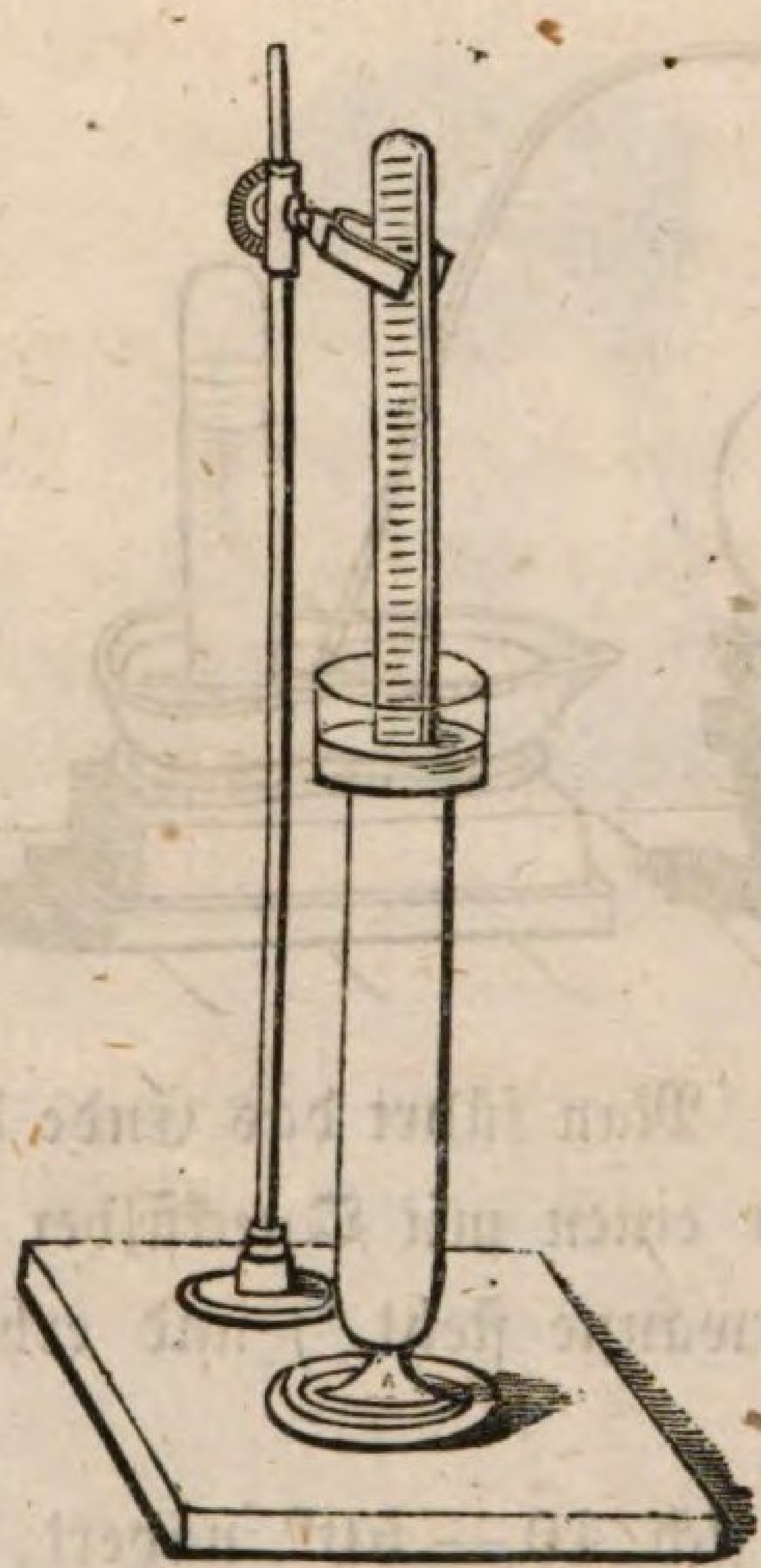
*) Die in Figur 42 dargestellte Quecksilberwanne ist ein kleines Porzellangefäß, welches eine ausgeschnittene Bank trägt, auf welche der Cylinder gestellt wird.

dieselben aus ihren wäßrigen Lösungen krystallisiren läßt; ein und dasselbe Salz verbindet sich häufig in mehreren Verhältnissen mit dem Wasser, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet.

Analyse des Wassers.

§. 94. Es handelt sich jetzt darum, die Verhältnisse zu bestimmen, nach welchen sich Sauerstoff und Wasserstoff mit einander vereinigen, um Wasser zu bilden. Zu diesem Zwecke führt man in einen und denselben Cylinder über Quecksilber genau bekannte Volumen von Wasserstoff und Sauerstoff, und entzündet das Gemenge. Die beiden Gasarten treten im bestimmtesten Verhältnisse mit einander in Verbindung und bilden Wasser, welches sich an den Wänden des Cylinders verdichtet. Da dasjenige der beiden Gase, welches im Ueberschuß vorhanden war, nicht vollständig verschwindet, so mißt man den Rest, der übrig bleibt, und sieht nun, welche Volumen der beiden Gase sich mit einander verbunden haben.

Fig. 43.



Man mißt die Gase in einem Cylinder, welcher mit einer Theilung versehen ist; zuerst wird ein gewisses Volum Wasserstoffgas in einen derartigen Cylinder eingeführt, welches man mit Genauigkeit bestimmt, indem man dabei Sorge trägt, daß der Cylinder so weit in das Quecksilbergefäß hineintaucht, daß das Quecksilber innen und außen gleich hoch steht. Es ist bequem, diese Messung, wie es Fig. 43 zeigt, in einem Glascylinder anzustellen, dessen durchsichtige Wände ein genaueres Gleichstellen des Quecksilberniveaus und ein bequemeres Ablesen der Eintheilung gestatten. Hierauf läßt man in den nämlichen Cylinder eine gewisse Menge Sauerstoff treten, dessen Maß durch die Zunahme des Gasvolumens bestimmt wird. Man bringt jetzt das Gemenge in einen Apparat, welcher den Namen „Eudiometer" führt und so eingerichtet ist, daß man einen elektrischen Funken durch sein Inneres schlagen lassen kann. Das Eudio-

meter (Fig. 44) besteht aus einem Cylinder von beträchtlich starkem Glase, an dessen oberem Theile eine eiserne Fassung *a* befindlich ist, welche die Wandung des Cylinders durchsetzt und hermetisch in denselben eingekittet ist. Auf der Seite dieses Cylinders befindet sich eine zweite Durchbohrung bei *b*, in der ein dicker Eisendraht eingekittet ist, dessen inneres abgerundetes Ende in geringer Entfernung von der oberen Fassung steht. Das äußere Ende dieses Drahtes endigt sich in einem Haken. Das mit Quecksilber angefüllte Eudiometer wird in ein Quecksilbergefäß umgestürzt, worauf man das Gasgemenge in dasselbe eintreten läßt. Man reibt zu wiederholten Malen die Oberfläche des Cylinders mit einem warmen Leinentuch ab, und nähert hierauf der metallischen Fassung *a* den geladenen Deckel eines Elektrophors, während man mit der andern Hand den Draht *b* berührt; der elektrische Funke springt zwischen *c* und *d* durch das explodirende Gasgemenge über, und verursacht die Entzündung desselben. Man kann ebenfalls den Metallstift *b* mit dem Boden mittelst einer metallischen Kette in Berührung setzen, welche man an den Haken befestigt und in das Quecksilber der Wanne tauchen läßt.

Fig. 44.



Im Momente der Verbrennung findet eine große Wärmeentwickelung statt, welche eine beträchtliche Ausdehnung der Gase verursacht: das Gasgemenge darf das Eudiometer nur zur Hälfte erfüllen, widrigenfalls ein Theil der Gase unfehlbar aus dem Cylinder herausgeschleudert werden würde. Man verhindert viel leichter einen derartigen Verlust, wenn man die Oeffnung des Eudiometers mittelst eines Ventil-Stopfens *A* verschließt. Im Augenblicke der Explosion findet eine Vermehrung der Spannkraft im Apparate statt, und die kleine Scheibe *i* wird stark an die Oberfläche des Stopfens angepreßt, so daß nichts entweichen kann. Sobald die Wärme nachgelassen hat, was nach kurzen Augenblicken erfolgt ist, verdichtet sich das gebildete Wasser zu kleinen Tropfen an den Wandungen des Gefäßes, und nimmt nun einen Raum ein, welcher 200 Mal kleiner ist, als derjenige war, welchen die Gase, denen es seine Entstehung verdankt, inne hatten. Die Spannung wird also dadurch im Apparat bedeutend

schwächer, das Ventil *i* erhebt sich und Quecksilber tritt von Außen in das Eudiometer.

Ist das Gasgemenge vollständig verschwunden, so ist daraus zu ersehen, daß beide Gase in einem der Wasserbildung völlig entsprechenden Verhältnisse im Eudiometer vorhanden waren; dieses ist der Fall, wenn man genau ein Volum Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff in den Apparat treten ließ. Gewöhnlich führt man jedoch das eine dieser Gase im Ueberschuß hinzu: man bringt alsdann den gasförmigen Rückstand in denselben graduirten Cylinder, und mißt genau sein Volum, worauf man sich über seine Natur genauern Aufschluß verschafft, indem man mit einem brennenden Spane versucht, ob es sich entzündet und ruhig brennt; ist dies der Fall, so war der Gasrückstand Wasserstoff.

Gesetzt wir hätten in das Eudiometer:

100 Maß Wasserstoffgas,
75 „ Sauerstoffgas

Fig. 45.



gebracht, so wird man finden, daß nach der Verbrennung 25 Maß Sauerstoff hinterblieben; denn es haben sich 100 Maß Wasserstoffgas mit 50 Maß Sauerstoffgas, oder zwei Volum Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff mit einander verbunden.

Dasselbe Experiment kann auch über einer Wasserwanne angestellt werden, allein man kann alsdann nicht die Natur des Productes kennen lernen, welches bei der Verbrennung entsteht. Wenn das Eudiometer über der Wasserwanne dienen soll, so besteht die metallische Einfassung aus Messing. Man bedient sich bei Vorträgen über Chemie eines für Wasserwannen eingerichteten Eudiometers (Fig. 45), dessen Gebrauch sehr bequem ist. Es besteht aus einem Cylinder *A B* von starkem Glase, welcher zur Aufnahme des Gasgemenges bestimmt ist; dieser Cylinder ist an

seiner Basis mit einer Messingfassung *B C* befestigt, welche einen Hahn *S* hat. Ein Trichter *C* gestattet ein bequemes Einbringen der Gase. Der Glascylinder steht an seinem obern Ende mit einem zweiten Trichter *D* in Verbindung, der mit Wasser gefüllt werden kann. Ein Hahn *R'* gestattet oder hindert die Communication dieses Trichters mit dem Cylinder. Ein graduirtes Rohr *E F* kann auf dem Boden des Schälchens *D* aufgeschraubt werden. Endlich ist die metallische Fassung *A* bei *v* durchbohrt, in welche Durchbohrung ein Glasröhrchen eingekittet ist, durch welches ein Metallstäbchen geht und auf diese Weise von der Metallfassung isolirt ist, der sich dasselbe im Innern bis zu geringer Entfernung nähert.

Der Gebrauch dieses Apparats ist leicht verständlich: die Hähne *R* und *S* werden geöffnet und hierauf das ganze Eudiometer bis auf das Trichterschälchen *D* in die Wasserwanne getaucht; es füllt sich so völlig mit Wasser; man schließt den Hahn *R* und hebt das Eudiometer aus dem Wasser heraus. Jetzt wird in der graduirten Röhre *EF* das Wasserstoff- und Sauerstoffgas abgemessen und das Gasgemenge durch den Trichter *C* in das Eudiometer geführt. Um das Gemenge zu entzünden, reicht es hin, den geladenen Deckel eines Elektrophors dem Knopf *t* zu nähern; die Verbindung der Metallfassung *A* mit dem Boden findet durch einen Metallstreifen *p* statt. Um einen Gasverlust zu vermeiden, schließt man im Momente der Verpuffung den Hahn *S*.

Es handelt sich jetzt darum, das rückständige Gas zu messen; dies geschieht leicht in der graduirten Röhre *EF*. Zu diesem Zweck füllt man dieselbe mit Wasser an, verschließt die Oeffnung derselben mit dem Finger und kehrt sie in dem Trichterschälchen *D* um; sie ist genau mit Wasser gefüllt und wird nun festgeschraubt. Es reicht jetzt hin, den Hahn *R* zu öffnen, um das Gas in die graduirte Röhre *EF* treten zu lassen. Um es zu messen, schraubt man das graduirte Rohr wieder ab, und bringt es in die Wasserwanne, in welche man dasselbe tief genug einsenkt, daß eine Uebereinstimmung des Niveau's innen und außen stattfindet.

Die größte Schwierigkeit bei eudiometrischen Analysen über Quecksilber liegt in dem Umfüllen der Gase; allein man kann es

ganz vermeiden, wenn man sich eines Eudiometers bedient, welches in gleiche Räume getheilt ist. Ein solches Eudiometer besteht aus einem Cylinder von schwachem Glase, in dessen Wandungen zwei Platindrähte *a* und *b* eingeschmolzen sind (Fig. 46), welche im Innern des Cylinders einen geringen Abstand von einander haben. Zwischen diesen Drähten läßt man den elektrischen Funken, welcher das Gasgemenge entzündet, überspringen.

Fig. 46.



§. **95.** Das Wasser entsteht also aus der Verbindung von zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas; es ist leicht, hieraus die Zusammensetzung des Wassers in Gewichten auszudrücken, wenn man die Dichtigkeiten der beiden Gase kennt. Gesetzt also ein Volumen Luft wiege 1,0000, so haben wir

1 Maß Sauerstoff . . . 1,1056

2 „ Wasserstoff . . . 0,1384 = 2 + 0,0692

Das gebildete Wasser 1,2440.

Um die Mengen Wasserstoff und Sauerstoff zu berechnen, welche 100 Gramm Wasser erzeugen, setzt man die Proportionen:

$$1{,}2440 : 1{,}1056 = 100 : x$$

folglich $x = 88{,}87$.

$$1{,}2440 : 0{,}1384 = 100 : y$$

folglich $y = 11{,}13$.

Es enthalten also 100 Theile Wasser 11,13 Wasserstoffgas
88,87 Sauerstoffgas
100,00.

Wenn sich zwei Maß Wasserstoff mit einem Maß Sauerstoff verbinden, welches Maß Wasserdampf wird dabei entstehen? Wenn die beiden Maß Wasserstoff durch die Verbindung mit einem Maß Sauerstoff nur ein einziges Maß Wasserdampf erzeugten, so würde die Dichtigkeit desselben 1,244 sein. Allein der directe Versuch hat für diese Dichtigkeit einen nur halb so großen Werth gegeben, d. h. 0,622; zwei Maß Wasserstoff haben also bei dem Zusammentreten mit einem Maß Sauerstoff nicht ein, sondern zwei Maß Wasserdampf erzeugt.

§. **96.** Es ist hier der Ort, die Aufmerksamkeit auf die äußerst einfachen Volum- oder Maßverhältnisse zu richten, welche, wenn die

zwei Gase sich mit einander verbinden, in Bezug auf das Volum des dadurch erzeugten Wasserdampfes stattfinden. — Anstatt alle verwickelten und vielfach veränderlichen Verhältnisse, unter denen diese Vereinigung hätte vorsichgehen können. Es ist dies kein zufälliger und blos dem Falle, mit dem wir es gerade zu thun haben, eigenthümlicher Umstand. Wir werden auf gleiche Weise bei den Verbindungen der andern einfachen Gase äußerst einfache Verhältnisse finden. Das Studium dieser Verbindungen hat zur Entdeckung des folgenden Gesetzes*) geführt: „Wenn zwei einfache Gase sich verbinden, so zeigen ihre Volumen unter sich sehr einfache Zahlenverhältnisse, und das Volum der daraus hervorgehenden Verbindung, im gasförmigen Zustande betrachtet, zeigt ebenfalls ein sehr einfaches Verhältniß zur Summe der Gasvolumen an, welche in die Verbindung getreten sind.

§. 97. Man hat sich, zur directen Gewichtsbestimmung des Wasserstoff- und des Sauerstoffgases, welche sich bei der Wasserbildung vereinigen, noch einer andern Methode bedient, die eine viel größere Genauigkeit zuläßt, als das Eudiometer. Mehrere metallische Oxyde verlieren beim Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas ihren Sauerstoff, und werden in den metallischen Zustand übergeführt. Dieser Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, welches man sammeln und wiegen kann. Der Gewichtsverlust, welchen das Metalloxyd erleidet, gibt das Gewicht des Sauerstoffs, der in die Zusammensetzung von diesem Wasser getreten ist. Der Unterschied zwischen dem Gewichte des Sauerstoffs und dem des Wassers gibt das Gewicht des Wasserstoffs.

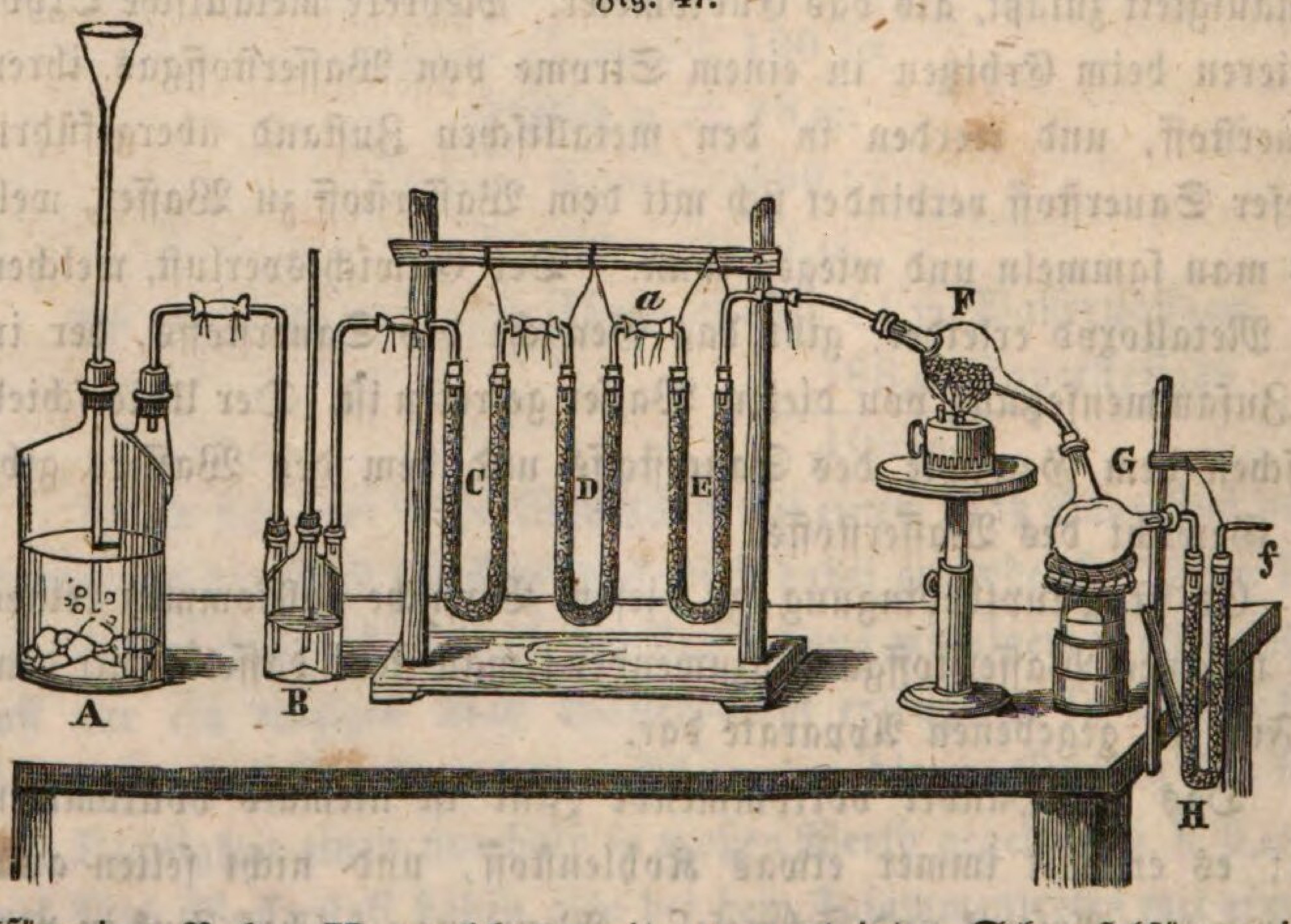
Es ist Hauptbedingung, zu diesem Versuche vollkommen reines und trocknes Wasserstoffgas anzuwenden; man stellt dasselbe mit dem in Fig. 47 gegebenen Apparate dar.

Das im Handel vorkommende Zink ist niemals vollkommen rein; es enthält immer etwas Kohlenstoff, und nicht selten auch Spuren von Arsenik und Schwefel. Wenn man solches Zink in ver-

*) Dieses Gesetz wurde von Gay-Lussac aufgestellt.

dünnte Schwefelsäure bringt, so verbindet sich eine geringe Quantität Wasserstoff mit dem Kohlenstoff zu einer ölartigen Materie von stinkendem Geruche, welcher der ganzen Gasmasse sich mittheilt. Der Schwefel und der Arsenik verbinden sich ebenfalls mit einer geringen Menge Wasserstoff zu gasförmigen Producten. Um nun das Wasserstoffgas von diesen fremdartigen Substanzen zu befreien, läßt man dasselbe durch eine Röhre streichen, welche mit Bimsteinstücken gefüllt ist, die mit einer concentrirten Lösung von Kali befeuchtet sind, von der aus dasselbe durch eine zweite derartige Röhre *D* strömen muß, deren Bimstein sich voll Quecksilberchlorid gesaugt hat; endlich gelangt das Gas durch eine dritte Röhre *E*, deren Bimstein, um dasselbe völlig zu trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure getränkt ist. Das Metalloxyd, dessen man sich zur Verbrennung des Wasserstoffs bedient, ist Kupferoxyd und befindet sich in einer sogenannten Kugelröhre *F* von schwer schmelzbarem Glase. Diese Kugelröhre ist mit einem ähnlichen Kugelapparat *G* verbunden, welcher als Recipient die Bestimmung hat, die beim Versuche erzeugte größtmögliche Quantität Wasser aufzunehmen; an diesem befindet sich endlich noch das

Fig. 47.



Uförmige Rohr *H*, welches mit concentrirter Schwefelsäure imprägnirten Bimstein enthält, und die letzten Antheile Wasser zurückhält.

Man wägt vor dem Versuche äußerst sorgfältig zuerst den leeren und völlig trockenen Kugelapparat *F*, dann denselben nochmals mit dem genau getrockneten Kupferoxyd. Der Unterschied der beiden Gewichte gibt das Gewicht des Kupferoxyds. Ebenso wägt man nun den Recipient *G* und das Uförmige Rohr *H*. Ist alsdann der Apparat zusammengestellt, so läßt man die Entwickelung des Wasserstoffgases langsam beginnen und dieselbe sehr lange anhalten, um so möglichst vollkommen die im Apparat befindliche Luft zu verdrängen. Ist derselbe völlig mit Wasserstoffgas angefüllt, so erhitzt man mittelst einer Spirituslampe den Kugelapparat *F*. Bald beginnt die Verbrennung des Wasserstoffs durch den Sauerstoff des Kupferoxyds, und das Wasser rieselt an den Wänden des Ballons *G* herab; die letzten Antheile des erzeugten Wassers verdichten sich in der Röhre *H*, welche das überschüssige Wasserstoffgas durchwandern muß, ehe es in die freie Luft gelangt. Man setzt den Versuch so lange fort, bis das Kupferoxyd gänzlich in den metallischen Zustand zurückgeführt ist. Alsdann läßt man den Kugelapparat *G*, ohne Unterbrechung des durchgehenden Wasserstoffgasstroms, erkalten, worauf man den Theil des Apparates, welcher sich links vom Cautschucröhrchen *a* befindet, vorsichtig losbindet. Wenn man die Kugelröhren *G* und *F* und das Uförmig gebogene Rohr *H*, welche jetzt noch mit Wasserstoff gefüllt sind, in diesem Zustande wiegen wollte, so würde der Unterschied der vor und nach dem Versuche erhaltenen Gewichte nicht ausschließlich von den während der Reaction verdichteten Substanzen abhängen, sondern auch von dem Ueberschuß des Gewichts der Luft, welche ursprünglich den Apparat erfüllte, über das Gewicht des Wasserstoffs, von dem dieselbe jetzt ersetzt wird. Man muß also vor dem Wägen nach dem Versuche den Apparat in seinen anfänglichen Zustand zurückversetzen und ihn erst wieder mit atmosphärischer Luft füllen.

Die genauesten nach dieser Methode angestellten Versuche haben gezeigt, daß 100 Theile Wasser enthalten:

Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	88,89
	100,00.

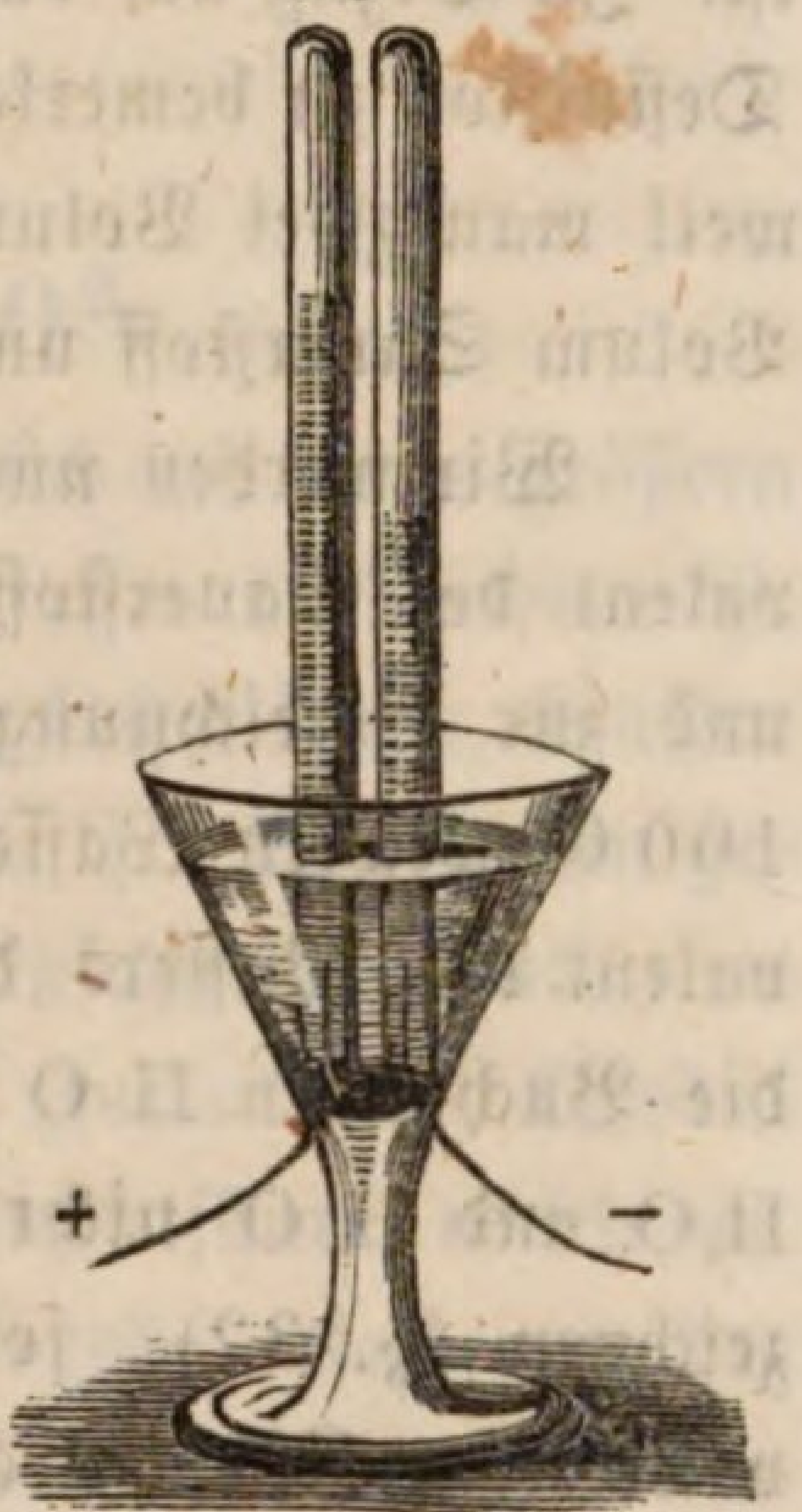
§. 98. In dem Versuche, welchen wir soeben beschrieben haben, als auch in dem mit dem Eudiometer angestellten, wurde die Zusammensetzung des Wassers dadurch gefunden, daß man erforschte, welches die Volumen oder die Gewichte der einzelnen Elemente seien, welche die Zusammensetzung des Wassers constituiren; es wurde also die sogenannte Synthese des Wassers ausgeführt; allein man bestimmt auch sehr häufig die Zusammensetzung der Körper auf eine umgekehrte Weise. Man nimmt die fertig gebildeten Körper und zersetzt sie, indem man die Gewichte ihrer Elemente einzeln bestimmt, dadurch daß man diese Elemente wirklich isolirt oder sie in Verbindungen überführt, deren Zusammensetzung bereits genau gekannt ist. In diesem Falle stellt man eine Analyse von zusammengesetzten Substanzen an.

Wir haben (§. 46) einen Versuch beschrieben, in welchem man das Wasser zersetzt, indem man seine Dämpfe durch ein rothglühendes Porzellanrohr streichen ließ, welches metallisches Eisen enthielt. Wenn man in diesem Versuche das Volum des freiwerdenden Wasserstoffgases mißt und nach diesem Maße das Gewicht dieses Gases berechnet, — wenn man auf der andern Seite das Gewicht des Sauerstoffs bestimmt, welcher sich mit dem Eisen verbunden hat, indem man dieses vor und nach dem Versuche wiegt, so erhält man auf gleiche Weise die Zusammensetzung des Wassers und hat hierbei den analytischen Weg eingeschlagen. Allein dieser Versuch ist keiner hinreichenden Genauigkeit fähig.

Die Zusammensetzung des Wassers kann äußerst genau auf dem analytischen Wege mit Hülfe der elektrischen Säule bestimmt werden. Wenn man in Wasser, welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert worden ist, die beiden Pole einer elektrischen Säule taucht, und zwar so daß sich dieselben in Platindrähte endigen, so sieht man die Entwickelung kleiner Gasbläschen an jedem Drahte entlang vor sich gehen. Man kann dieses Gas in zwei besonderen Cylindern ansammeln und man wird erkennen, daß das Gas, welches sich am positiven Pol entwickelt, Sauerstoff ist, während sich das am negativen Pol gesammelte als Wasserstoffgas ergibt und das Volum des letzteren Gases genau das doppelte von dem des Sauerstoffs beträgt. Man

stellt gewöhnlich in den Vorlesungen diesen Versuch mittelst eines in Fig. 48 dargestellten Apparates an. Man bohrt durch den Boden eines Fußglases zwei kleine Oeffnungen, durch welche man zwei Platindrähte gehen läßt; um die Zwischenräume zwischen dem Drahte in den Durchbohrungen auszufüllen, bedient man sich etwas geschmolzenen Mastixkittes. Man füllt das Glas mit angesäuertem Wasser und bringt über jedem Drahte einen kleinen graduirten Cylinder an. Um die Zersetzung des Wassers einzuleiten, ist es hinreichend, die beiden Platindrähte in Verbindung mit den beiden Polen einer galvanischen Säule zu setzen. Der Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure hat den Zweck, das Wasser für die Elektricität leitender zu machen und folglich seine Zersetzung durch die Säule zu erleichtern.

Fig. 48.



Man bedient sich der synthetischen oder der analytischen Methode, um die Zusammensetzung der Körper zu bestimmen, je nachdem die eine oder die andere dieser Methoden sich leichter anwenden läßt und in den einzelnen Fällen, mit denen man es zu thun hat, größere Genauigkeit gewährt.

§. 99. Man drückt bisweilen die Zusammensetzung des Wassers in anderer Weise aus. Anstatt sich zu fragen, wie viel in 100 Theilen Wasser Sauerstoff und Wasserstoff enthalten sei, sucht man zu erfahren, wie viel Wasserstoff nöthig ist, um mit 100 Theilen Sauerstoff Wasser zu bilden und man sagt:

	100,00	Sauerstoff verbinden sich
mit	12,50	Wasserstoff,
und bilden	112,50	Wasser.

Die Quantitäten 100 Sauerstoff und 12,50 Wasserstoff nennt man die Aequivalentmengen oder die chemischen Aequivalente. Man ist übereingekommen, für das Wasser die Zahl 112,50 als Aequivalent zu setzen, welches die Menge Wasser ausdrückt, die 100 Theile Sauerstoff und 12,50 Wasserstoff enthält. Ebenso bedarf, wenn wir die Körper in gasförmigem Zustande betrachten, ein Volum Sauerstoff

zur Bildung des Wassers zwei Volumen Wasserstoffgas und man sagt, daß das Aequivalent des Sauerstoffs dem Volum nach ein Volum sei, ebenso wie das Aequivalent des Wasserstoffs zwei Volumen ist. In Bezug auf das Aequivalent des Wasserdampfs ist nach obiger Definition zu bemerken, daß man zwei Volumen als dasselbe ansieht, weil man zwei Volumen Wasserdampf nehmen muß, um darin ein Volum Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff zu finden.

Wir werden uns des Buchstabens O bedienen, um das Aequivalent des Sauerstoffs d. h. 100 Gewichte Sauerstoff auszudrücken und zur Bezeichnung des Aequivalents vom Wasserstoff oder von 100 Gewichten Wasserstoff den Buchstaben H anwenden. Das Aequivalent des Wassers d. h. 112,50 Gewichte Wasser werden also durch die Buchstaben H O bezeichnet. Demnach erinnern die Buchstaben H,O und H O nicht blos an die Natur der Körper, welche sie bezeichnen (§. 32), sondern sie drücken vielmehr bestimmte Gewichte von diesen Körpern aus, Gewichte, welche wir als ihre Aequivalente anzusehen gewohnt sind.

§. 100. Wir haben bemerkt (§. 60), daß man die Menge Sauerstoff, welche in der atmosphärischen Luft vorhanden ist, dadurch bestimmen könne, daß man die Menge Wasserstoff sucht, welche zur Bildung von Wasser mit dieser Menge Sauerstoff verbrennt. Nehmen wir also an, daß man in das Eudiometer 100 Theile atmosphärische Luft und 75 Theile Wasserstoff gebracht habe, durch welches Gemenge der elektrische Funken gegangen sei; aller Sauerstoff der atmosphärischen Luft wird sich mit einem Theile des hinzugefügten Wasserstoffgases vereinigen, um Wasser zu bilden, welches den flüssigen Zustand annehmen und im Bezug auf die Gase, welche es erzeugt haben, ein äußerst geringes Volum einnehmen wird. Das Volum des Gases nach der Explosion gehört dem Stickstoff an, welcher in der atmosphärischen Luft vorhanden ist und dem in Ueberschuß zugesetzten Wasserstoffgase; zieht man dieses Volum von der Summe der Volumen der atmosphärischen Luft und des Wasserstoffgases ab, so erhält man das Volum des Sauerstoffgases und des Wasserstoffgases, welche sich miteinander vereinigt haben. $^1/_3$ von diesem letzten Volum ist Sauerstoffgas, während $^2/_3$ Wasserstoffgas sind. In dem

Beispiele, welches wir angeführt haben, würde das Volum des Gases nach der Explosion 112,3 sein; das Volum des verschwundenen Gases muß also 62,7 sein, wovon $^1/_3 = 20,9$ die Menge Sauerstoff ausdrückt, welche in 100 Theilen atmosphärischer Luft vorhanden ist.

Wasserstoff=Superoxyd, HO^2.

§. 101. Das Wasserstoffgas ist fähig, sich mit einer größern Menge Sauerstoff zu verbinden, als die im Wasser vorhandene ist. Diese zweite Verbindung hat den Namen Wasserstoff=Bioxyd, Wasserstoff=Superoxyd oder oxydirtes Wasser erhalten. *) Wir haben gesehen (§. 39), daß beim Erhitzen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure das Superoxyd in den Zustand von Oxydul übergeführt wird, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, während Sauerstoff frei wird. Andere Superoxyde erleiden in der Kälte und bei Gegenwart von verdünnten Säuren eine ähnliche Zersetzung; allein der hierbei freiwerdende Sauerstoff entwickelt sich nicht gasförmig, sondern bleibt mit dem Wasser verbunden: dieses findet bei den Superoxyden von Baryum, Strontium und Kalium statt. Man bedient sich des Baryumssuperoxyds, um oxydirtes Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Man reibt Baryumsuperoxyd mit Wasser in einem Porzellanmörser zu einem dünnen Brei an, welchen man nach und nach in kleinen Portionen in ein Gemisch von einem Theil gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure und drei Theilen Wasser setzt; die Flüssigkeit befindet sich in einer Porzellanschale und wird beständig mit einem Glasstabe umgerührt. Das Baryumsuperoxyd löst sich ohne Gasentwickelung auf, es bildet sich Chlorbaryum, Wasser und Sauerstoff, welcher letztere mit dem Wasser verbunden bleibt.

	Sauerstoff			Wasserstoff=superoxyd
Baryumsuperoxyd .	Baryumoxyd od. Baryterde	Baryum		
		Sauerstoff	Wasser	Chlorbaryum
Chlorwasserstoffsäure	Wasserstoff			
	Chlor			

---

*) Das Wasserstoffsuperoxyd wurde im Jahre 1818 von Thenard entdeckt.

Die Substanzen, welche wir mit einander in Verbindung bringen, sind Baryumsuperoxyd, welches die Formel BaO^2 hat und Chlorwasserstoffsäure, welche wir durch HCl ausdrücken. Das Wasser des Baryumsuperoxydhydrats trennt sich in Verbindung mit der Hälfte Sauerstoff des Superoxyds, folglich im Zustande von Wasserstoffsuperoxyd, welcher sich im umgebenden Wasser auflöst. Die Producte der Zersetzung sind Chlorbaryum BaCl und Wasserstoffsuperoxyd, welches wir, wie wir bald sehen werden, HO^2 schreiben müssen. Wir können also den Vorgang durch folgende Formel ausdrücken:

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Wenn die Chlorwasserstoffsäure beinahe durch Baryt gesättigt ist, gießt man Schwefelsäure in die Auflösung, welche das Baryum im Zustande von unlöslichem schwefelsauren Baryt niederschlägt, während sich wiederum Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit bildet.

Chlorbaryum	Chlor		Chlorwasserstoffsäure
	Baryum .	Baryterde	
Wasser	Sauerstoff		
	Wasserstoff		Schwefelsaure Baryterde.
Schwefelsäure			

$$BaCl + HO + SO^3 = BaO.SO^3 + HCl.$$

Man fügt zuletzt die Schwefelsäure tropfenweise zu, um einen Ueberschuß derselben zu vermeiden. Der schwefelsaure Baryt wird durch Filtration in feinem Leinen getrennt und man erhält eine Flüssigkeit, welche mit der erstern sauren Flüssigkeit nur in sofern verschieden ist, als sie eine gewisse Quantität Wasserstoffsuperoxyd enthält. Man kann mit dieser Flüssigkeit wie mit der ersten sauren Flüssigkeit verfahren, darin eine neue Quantität Baryumsuperoxyd auflösen, bis die Chlorwasserstoffsäure gesättigt ist und von neuem den Baryt durch Schwefelsäure niederschlagen. Nach dieser zweiten Operation enthält die saure Lösung zwei Mal mehr Wasserstoffsuperoxyd als nach der ersten. Wenn man diese Operationen mehrmals wiederholt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche hinlänglich mit Wasserstoffsuperoxyd gesättigt ist, welche jedoch noch Chlorwasserstoffsäure enthält, von der man sie befreien muß. Zu diesem Zweck fügt man schwefelsaures Silberoxyd in kleinen Mengen hinzu. Es bildet sich Chlorsilber, welches

sich niederschlägt und Schwefelsäure, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt

Chlorwasserstoffsäure . . . { Chlor . . . . / Wasserstoff

Schwefelsaures Silberoxyd { Sauerstoff / Silber . . . . / Schwefelsäure . . .

Wasserstoff, Sauerstoff } Wasser

Chlor, Silber } Chlorsilber.

$$AgO.SO^3 + HCl = AgCl + SO^3 + HO.$$

Man schlägt hierauf die Schwefelsäure mittelst einer Auflösung von Baryt nieder, welche letztere man tropfenweise zusetzt, um jeden Ueberschuß derselben zu vermeiden. Man filtrirt zum letzten Male die Flüssigkeit und bringt sie zum Abdampfen unter den Recipienten einer Luftpumpe über eine weite Schale, welche concentrirte Schwefelsäure enthält. Man kann auf diese Weise sie in den Zustand starker Concentration überführen und selbst reines Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Es ist zum Gelingen der Operation eine wesentliche Vorsicht nöthig, nämlich die, daß man das Gefäß, welches die saure Flüssigkeit enthält, während man das Baryumsuperoxyd auflöst, mit Eis umgibt, damit letztere sich nicht erhitzen könne, wodurch die Zersetzung eines großen Theils des Wasserstoffsuperoxyds herbeigeführt würde. Die Niederschläge von schwefelsaurem Baryt, welche man im Verlauf der Operation abgeschieden hat, enthalten noch eine beträchtliche Menge der Flüssigkeit; man muß sie sorgfältig zwischen dem Leinen auspressen, um so wenig als möglich Flüssigkeit zu verlieren. Es ist ebenfalls gut, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, um das zu ersetzen, was nach und nach bei den verschiedenen Operationen verloren geht.

§. 102. Das Wasserstoffsuperoxyd bildet im Zustande der höchsten Concentration eine farblose Flüssigkeit von Syrupconsistenz und einem eigenthümlichen Geruche; ihre Dichtigkeit ist 1,453. Sie hat noch bei keiner Temperatur in den festen Zustand übergeführt werden können. Es ist eine sehr wenig beständige Flüssigkeit; sie zersetzt sich bei einer Temperatur von 15 bis 20° freiwillig. Wenn man dieselbe erhitzt, so erfolgt die Zersetzung sehr schnell, bisweilen unter Explo-

sionen. Das in Wasser gelöste Wasserstoffsuperoxyd ist beständiger. und zersetzt sich erst in einer Temperatur von 40 bis 50°.

Die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Wärme macht seine Analyse sehr einfach. Man wiegt eine gewisse Menge von diesem Superoxyd ab und löst dasselbe in Wasser. Die Auflösung wird zum Kochen gebracht und das hierbei entweichende Sauerstoffgas gesammelt. Man sieht hierbei, daß die Menge Sauerstoff genau derjenigen gleich ist, welche sich in der Menge Wasser findet, die man bei der Zersetzung des Superoxyds erhält und die man findet, wenn man vom Gewichte des der Analyse unterworfenen Superoxyds das Gewicht des aufgesammelten Sauerstoffs abzieht. Das Wasserstoffsuperoxyd muß also zusammengesetzt gedacht werden aus einem Aequivalent Wasserstoff und zwei Aequivalenten Sauerstoff. Seine chemische Formel müssen wir HO^2 schreiben.

Da die Auflösungen von Wasserstoffsuperoxyd beständiger sind, wenn sie etwas Chlorwasserstoffsäure enthalten, so läßt man ihnen gewöhnlich eine kleine Menge dieser Säure, wenn man sie aufbewahren will.

Das Wasserstoffsuperoxyd gibt an eine große Zahl von Substanzen seinen Sauerstoff leicht ab; es verwandelt Metalloxyde in Superoxyde. Es zersetzt den Farbstoff der Lackmustinctur ebenso wie das Chlor. Ein Tropfen auf die Haut gebracht erzeugt einen weißen Fleck.

Die Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd zeigt in Berührung mit gewissen Körpern sehr merkwürdige Erscheinungen. Mit dem Golde, mit dem Platin, mit dem Silber, wenn sie fein zertheilt sind, oder mit gewissen metallischen Oxyden, wie mit dem Mangansuperoxyd, mit dem Bleisuperoxyd u. s. w. zersetzt sich dieselbe unter Aufbrausen und Sauerstoffentwickelung, während die Substanzen, welche diese Zersetzung hervorrufen, keine Veränderung erleiden. Diese Substanzen haben nur durch Berührung gewirkt und sind nicht chemisch thätig gewesen. Man hat diese räthselhafte Wirkung Contactwirkung oder katalytische Wirkung genannt; wir werden in der Folge bei einer großen Zahl von Erscheinungen dieselben wiederfinden. Es ist wohl zu merken, daß die Substanzen in diesem Falle um so wirksamer

auftreten, als sie fein zertheilt sind und daß die Sauerstoffentwickelung nur an ihrer Oberfläche stattfindet.

Wenn man zu Wasserstoffsuperoxyd, welches durch Gegenwart von Silber oder Mangansuperoxyd in voller Zersetzung begriffen ist, einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt, so hört die Gasentwickelung sofort auf, sie erscheint jedoch wieder, wenn man die Säure durch eine Basis gesättigt. Die Salze veranlassen keine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds.

Diejenigen Metalloxyde, welche leicht zu zersetzen sind, wie das Silberoxyd, das Goldoxyd und das Platinoxyd, zeigen mit dem Wasserstoffsuperoxyd sehr merkwürdige Erscheinungen; das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich nicht blos, sondern auch die Metalloxyde selbst verlieren ihren Sauerstoff und werden in den metallischen Zustand zurückgeführt.

Die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in Berührung mit dem Mangansuperoxyd gibt ein einfaches Mittel, um annähernd die Stärke einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen. Man füllt einen kleinen graduirten Cylinder mit Quecksilber und läßt in demselben mittelst einer Pipette eine geringe Quantität der Lösung in die Höhe steigen. Man bemerkt sich die Zahl der Raumtheile, welche sie einnimmt und bringt hierauf ein wenig feingepulvertes Mangansuperoxyd, welches man in dünnes Fließpapier gewickelt hat, hinein. Die Zersetzung beginnt in dem Augenblick, als das Pulver mit der Flüssigkeit in Berührung kommt; das Volum des Sauerstoffgases, welches frei wird, gibt, mit dem Volum der Lösung verglichen, den Gehalt der Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd.

Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure, HCl.

§. 103. Das Chlor und das Wasserstoffgas verbinden sich direct mit einander; wenn man einen brennenden Span der Oeffnung einer kleinen Flasche nähert, welche ein Gemenge von beiden Gasen enthält, so erfolgt die Verbindung unter Explosion. Eine Ex-

plosion findet gleichfalls statt, wenn man die Flasche, worin sich das Gasgemenge befindet, den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Wenn man die Flasche an einen Ort bringt, welcher von zerstreutem Lichte erhellt wird, so findet die Vereinigung beider Gase ebenfalls noch statt; allein sie erfolgt langsam und damit sie vollständig vor sich gehe, muß die Zeit um so länger währen, als das Licht weniger intensiv ist; in völliger Dunkelheit endlich scheinen beide Gase ohne alle Einwirkung auf einander zu sein. Wir sehen hier, daß das Licht dieselbe Wirkung hervorbringt, als die Wärme.

Fig. 49.



§. 104. Man bereitet die gasförmige Chlorwasserstoffsäure, indem man Kochsalz oder Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure behandelt (Fig. 49), das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser spielt bei der Einwirkung eine Rolle.

Chlornatrium	Natrium			Natron	Schwefelsaures Natron.
	Chlor		Chlorwasserstoffsäure		
Concentrirte Schwefelsäure	Wasser	Wasserstoff			
		Sauerstoff			
	Schwefelsäure				

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NaCl + SO^3 + HO = (NaO + SO^3) + HCl.$$

Man sammelt die Chlorwasserstoffsäure in einen gut getrockneten Cylinder über Quecksilber auf.

§. 105. Das Chlorwasserstoffgas ist farblos; es verbreitet an der Luft zahlreiche Nebel, welche sich in vollkommen trockener Luft nicht bilden. Die atmosphärische Luft enthält stets eine gewisse Menge Wasserdampf, mit welchem sich das Chlorwasserstoffgas vereinigt; die Verbindung, welche hierbei entsteht, besitzt eine schwächere Tension als reines Wasser und schlägt sich folglich in Form von Nebel nieder. Die Chlorwasserstoffsäure ist im Wasser sehr löslich; bei einer Temperatur von 0° löst das Wasser sein 500faches Volum davon auf. Diese Löslichkeit vermindert sich im Verhältniß, in welchem die Temperatur sich erhöht: so löst das Wasser bei 20° nur etwa sein 460fa-

ches Volum. Das Chlorwasserstoffgas wird sofort vom Wasser absorbirt; dieses läßt sich durch folgenden Versuch beweisen: man füllt eine über der Quecksilberwanne befindliche Glocke mit vollkommen reinem Chlorwasserstoffgase an; man bringt eine Untertasse unter die Glocke und hebt das Ganze voll Quecksilber aus der Wanne, worauf man die Glocke mit Vorsicht auf der Untertasse in eine mit Wasser gefüllte Wanne bringt und die Untertasse auf den Boden letzterer stellt. Bis jetzt war das Gas in der Glocke nur mit dem Quecksilber in Berührung; hebt man jedoch die Glocke, ohne ihren Rand aus dem Wasser herauszubringen, so fällt das Quecksilber in Folge seines hohen Gewichts auf den Boden der Wasserwanne, das Wasser steigt in die Glocke und die Absorption des Chlorwasserstoffgases vom Wasser geschieht mit einer solchen Heftigkeit, daß sich die Glocke augenblicklich mit Wasser anfüllt. Wenn das Gas vollkommen rein ist, so schlägt das Wasser mit solcher Heftigkeit an die Decke der Glocke, daß dieselbe häufig zerbricht; man muß also, wenn man den Versuch anstellt, die Vorsorge anwenden, die Glocke mit einem starken Leinwandtuche zu umwickeln; ohne diese Vorsorge läuft man Gefahr, verwundet zu werden. Es reicht eine einzige Luftblase im Gase hin, um beträchtlich, in Folge ihrer Elasticität, die Heftigkeit des Stoßes zu vermindern und das Zerbrechen der Glocke zu verhindern.

Die in der Kälte gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffsäure hat eine Dichtigkeit von 1,21. Erhitzt läßt sie anfänglich eine ziemliche Menge Gas frei werden; allein bald hört die Entwickelung des Gases auf und es destillirt eine flüssige Säure über, welche bis zum Ende der Destillation eine constante Zusammensetzung zeigt; der Kochpunkt dieser Säure ist 110°.

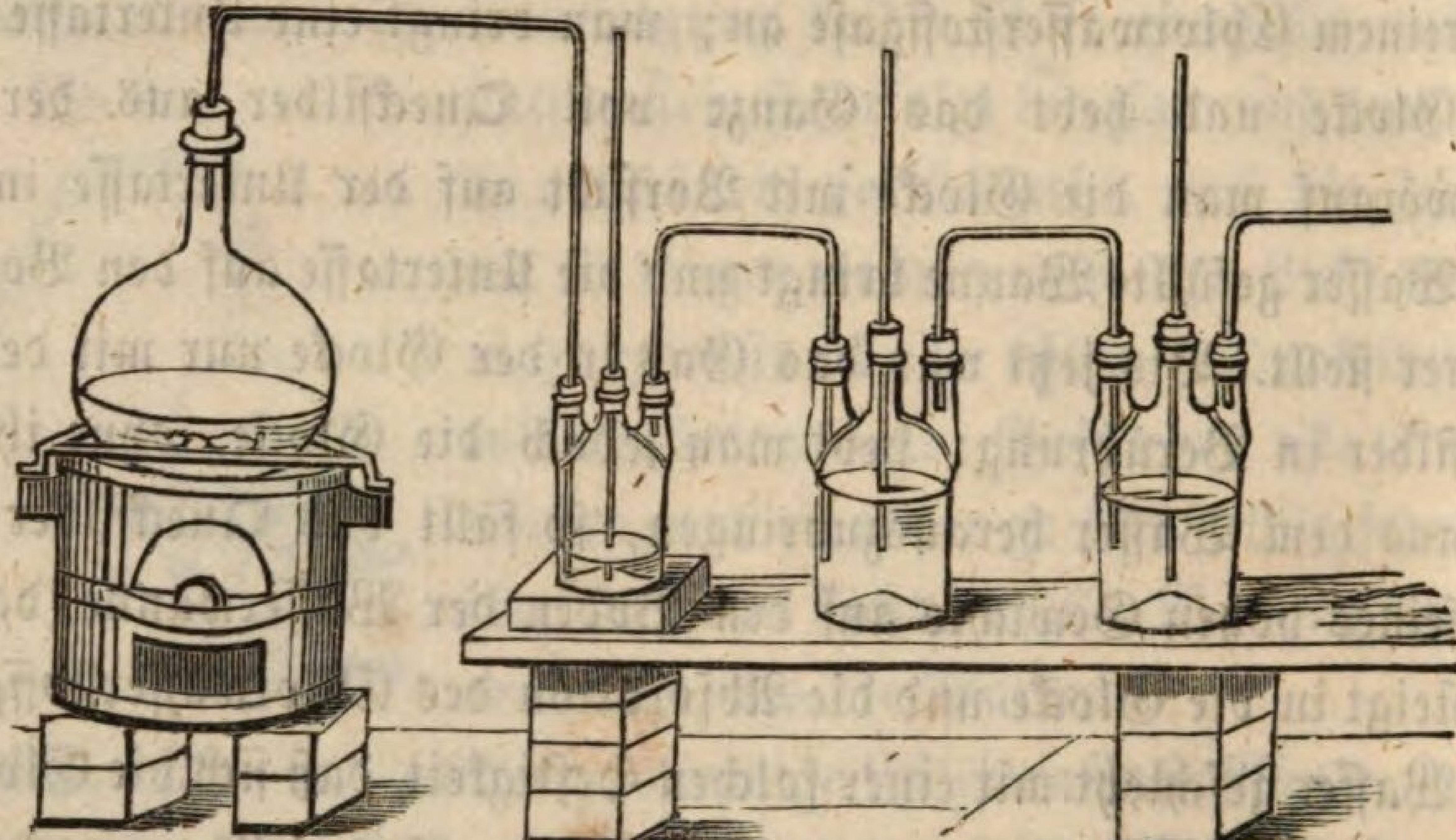
Eine im Wasser gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffsäure stößt an der Luft starke Dämpfe aus.

Wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Destillation unterwirft, so geht anfangs mehr Wasser als Säure über und die Flüssigkeit in der Retorte concentrirt sich, bis sie die Zusammensetzung der normalen Säure erhalten hat, welche bei 110° siedet.

Die Auflösung der Chlorwasserstoffsäure in Wasser ist eins der häufigsten Reagenzien, welche man in den Laboratorien anwendet.

Um sie zu bereiten, bringt man in einen großen Kolben (Fig. 50) gleiche Theile Kochsalz und concentrirte Schwefelsäure, zu welcher letzteren man $^1/_3$ ihres Gewichtes an Wasser zugesetzt hat. Dieser Kol-

Fig. 50.



ben steht mit einer tubulirten Flasche in Verbindung, die als Waschflasche dient und zum Zweck hat, die kleinen Mengen der durch das Gas mit fortgerissenen Schwefelsäure zurückzuhalten. An diese erste Flasche sind zwei andere, von größerem Umfange und zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, angereiht. Die Leitungsröhren, welche das Gas fortführen, tauchen nur sehr wenig in die Flüssigkeit ein. Da die Lösung mehr und mehr dicht wird in Verhältniß, als sie sich concentrirt, so sind die oberen Schichten der Flüssigkeit immer weniger gesättigt und folglich am meisten geeignet, das Gas schnell zu absorbiren.

Man stellt selten eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in dem Laboratorium dar. Diese Flüssigkeit wird im Großen in den Fabriken bereitet und man findet sie im Handel sehr billig. Man erhält sie in den Fabriken ebenfalls durch Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure; allein man wendet in denselben anstatt der Glasgefäße große gußeiserne Cylinder an, welche horizontal in einem Ofen liegen, und das Gas wird bei dem Austritt aus demselben in irdene, doppelt tubulirte Ballons geleitet, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind.

§. **106.** Die Chlorwasserstoffsäure, *) wie sie in den Handel

*) Die Chlorwasserstoffsäure wird sehr häufig im Handel mit dem Namen Salzsäure bezeichnet, im Lateinischen heißt sie Acidum Muriaticum, wie sie schon die alten Chemiker nannten, welche das Chlor für eine Verbindung von Acidum Muriaticum mit Sauerstoff hielten und dasselbe oxydirte Salzsäure nannten.

kömmt, ist selten rein; sie ist fast immer von Eisenchlorid gelb gefärbt und enthält außerdem eine geringe Menge Schwefelsäure und bisweilen auch schweflige Säure. Man reinigt sie leicht durch Destillation; es ist jedoch gut, vorher eine kleine Menge Chlorbaryum in die Flüssigkeit zu schütten, um sie damit zu schütteln; die Schwefelsäure wird auf diese Weise mit dem Baryt als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen.

Wenn die Säure auch schweflige Säure enthält, so muß man einige Blasen Chlorgas hindurchleiten, wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Die Auflösung der reinen Chlorwasserstoffsäure ist vollkommen farblos.

Um die Chlorwasserstoffsäure zu analysiren, bringt man in ein umgebogenes Glasrohr (Fig. 51), welches über der Quecksilberwanne abgesperrt ist, ein bekanntes Volum von Chlorwasserstoffgas; alsdann führt man mit Hülfe eines Eisenstäbchens in diesen Cylinder ein Kaliumkügelchen ein und sorgt dafür, daß es in den horizontalen Theil des Rohres zu liegen kommt; man erwärmt jetzt mit einer Spirituslampe. Die Chlorwasserstoffsäure wird durch das Kalium zersetzt, indem es sich ihres Chlors bemächtigt und den Wasserstoff frei werden läßt.

Fig. 51.



Das Wasserstoffgas wird in die getheilte Röhre zurückgebracht, welche zur Messung des Chlorwasserstoffgases gedient hat; man wird jetzt bemerken, daß das Volum die Hälfte von dem ausmacht, welches vorher das Chlorwasserstoffgas einnahm.

Die Dichtigkeit des Chlorwasserstoffgases beträgt 1,2474
ziehen wir davon die halbe Dichtigkeit des Chlorwasserstoffgases ab 0,0345
so bleibt 1,2129,

was beinahe die halbe Dichtigkeit des Chlors ist. Es enthält also ein Volum Chlorwasserstoffgas $\frac{1}{2}$ Volum Chlor und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff ohne Condensation.

Will man die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure dem

Gewichte nach in Procenten kennen lernen, so hat man nur die folgenden Proportionen anzusetzen

$$1{,}_{2474} : 0{,}_{0345} : : 100 : x = 2{,}_{74}$$

$$1{,}_{2474} : 1{,}_{2129} : : 100 : y = 97{,}_{26}.$$

100 Theile Chlorwasserstoffsäure enthalten also

Wasserstoff	2,74
Chlor	97,26
	100,00.

Man drückt diese Zusammensetzung auch noch auf andere Weise aus, indem man sie auf das Aequivalent des Wasserstoffs 12,50 berechnet; man erhält alsdann

Wasserstoff	12,50
Chlor	443,20
Chlorwasserstoffsäure	455,70.

Die Chemiker nehmen an, daß also die Zahl 443,20 dem Aequivalent des Chlors entspricht; die Chlorwasserstoffsäure enthält also ein Aequivalent Chlor und ein Aequivalent Wasserstoff, woraus sich ihr Aequivalent zu 455,70 ergibt.

Ein Volum Chlorwasserstoffgas enthält $\frac{1}{2}$ Volum Chlor und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff. Wenn wir diese Zusammensetzung auf zwei Volumen Wasserstoffgas beziehen, so werden wir sagen müssen, daß vier Volumen Chlorwasserstoffgas zwei Volumen Chlor und zwei Volumen Chlorwasserstoffgas enthält. Zwei Volumen Wasserstoffgas repräsentiren also das Aequivalent von diesem Gase; das Aequivalent des Chlors in Volumen wird also durch zwei Volumen, wie das des Wasserstoffgases, ausgedrückt und das der Chlorwasserstoffsäure durch vier Volumen. Wir kennen keine anderen Verbindungen des Chlors mit dem Wasserstoffgase.

Verbindung des Broms mit dem Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure HBr.

§. 107. Das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoff viel schwerer als das Chlor. So entzündet sich z. B. ein Gemenge von

Wasserstoff und Bromdämpfen nicht, wenn man demselben einen brennenden Span nähert und es kann das Gasgemenge der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, ohne daß eine Vereinigung stattfindet; die Verbindung wird jedoch bewirkt, wenn man das Gasgemenge durch ein rothglühendes Porzellanrohr leitet.

Wenn man Bromnatrium mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich ein saures Gas, welches an der Luft raucht; es ist dies die Bromwasserstoffsäure; allein dieses Gas ist nicht rein, sondern enthält schweflige Säure und Bromdämpfe; dies rührt davon her, weil die Bromwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird. Es bildet sich Wasser, schweflige Säure und Brom.

Bromwasserstoffsäure . { Brom.
{ Wasserstoff . . . . . } Wasser.
Schwefelsäure . . . . . { Sauerstoff . . . . . }
{ schweflige Säure.

$$HBr + SO^3 = SO^2 + HO + Br.$$

Man erhält reine Bromwasserstoffsäure, wenn man Phosphorbromür mit einer geringen Menge Wasser zersetzt.

Phosphorbromür { Brom . . . . }
{ Phosphor } phosphorige }
Wasser . . . . . . { Sauerstoff } Säure } Bromwasserstoffsäure.
{ Wasserstoff . . . . }

Folgende Gleichung drückt den dabei stattfindenden Vorgang aus:

$$PBr^3 + 3HO = PO^3 + 3HBr.$$

Man bedient sich zur Ausführung dieses Versuchs eines Apparates, wie er in Fig. 52 dargestellt ist; es besteht derselbe aus einem mehrmals gebogenen, an beiden Enden offenen Glasrohre *a, b, d, e.* In *d* bringt man einige kleine Stückchen Phosphor und füllt den Schenkel *d e* mit kleinen Stückchen feuchten Glases. Durch die Oeffnung *a* gießt man das Brom, welches sich nach *b* begibt. Man erwärmt die Krümmung *b* mit einer einzigen Kohle, welche man mehr oder weniger nähert; das Brom

Fig. 52.



verflüchtigt sich und verbindet sich mit dem ihm begegnenden Phosphor; das gebildete Phosphorbromür wird augenblicklich bei Berührung mit dem Wasser zersetzt und erzeugt phosphorige Säure, welche in der Röhre bleibt, während das Bromwasserstoffgas sich verflüchtigt und über Quecksilber aufgefangen werden kann. Es ist nöthig, sehr wenig Wasser in die Röhre zu bringen, weil sonst alle Bromwasserstoffsäure vom Wasser gelöst werden würde.

Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses, saures Gas, welches an der Luft raucht; seine Dichtigkeit ist 2,731. Es wird durch Chlor zersetzt, welches sich seines Wasserstoffs bemächtigt, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden; das Brom wird hierbei frei und erscheint in Gestalt brauner Dämpfe. Setzt man Chlor in Ueberschuß hinzu, so bildet sich Chlorbrom. Die Bromwasserstoffsäure ist äußerst löslich im Wasser, eine concentrirte Lösung stößt an der Luft reichlich Dämpfe aus.

Die Zusammensetzung des Bromwasserstoffgases nach Aequivalenten ist der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffgases analog.

Verbindung des Jods mit dem Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure HJ.

§. 108. Die Verwandtschaft des Jods zu dem Wasserstoff ist viel schwächer, als die des Broms zu letzterem Gase; ebenso verbinden sich beide Körper nicht direct mit einander, selbst wenn man ein Gemenge von Wasserstoffgas und Joddämpfen durch ein rothgeglühtes Porzellanrohr leitet. Wenn man Jodnatrium mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, erhält man keine Jodwasserstoffsäure, sondern ein bloses Gemenge von schwefliger Säure und Joddämpfen. Es findet eine gegenseitige Zersetzung der Schwefelsäure und der Jodwasserstoffsäure statt.

Jodwasserstoffsäure { Jod . . . .
Wasserstoff . . . . . } Wasser
Schwefelsäure . . . { Sauerstoff . . . . . } Wasser
schweflige Säure

$$HJ + SO^3 = SO^2 + HO + J.$$

Man stellt die Jodwasserstoffsäure durch Zersetzung des Phosphorjodürs mit geringen Mengen Wasser dar. Zu diesem Zwecke bringt man in ein an dem einen Ende verschlossenes Glasrohr abwechselnd (Fig. 53) Lagen von Jod, von Phosphor und gestoßenem Glase, welches letztere mit Wasser befeuchtet ist; das Ganze wird vorsichtig langsam erhitzt. Das Phosphorjodür zersetzt sich in Berührung mit dem Wasser sofort nach seiner Bildung; es bildet sich phosphorige Säure, welche in dem Rohre verbleibt und gasförmige Jodwasserstoffsäure, welche flüchtig wird. Dieses Gas kann nicht über Quecksilber angesammelt werden, denn es wird durch das Metall zersetzt, indem es sich mit dem Quecksilber verbindet, während der Wasserstoff frei wird; man muß das Gas in einer trocknen Flasche mit kleiner Oeffnung auffangen, so wie es beim Chlor §. 67 beschrieben wurde. Die Dichtigkeit der gasförmigen Jodwasserstoffsäure ist 4,443. Das Gas ist farblos, verbreitet dicke Nebel an der Luft, zeigt große Löslichkeit im Wasser und erzeugt mit demselben eine Lösung, welche sehr sauer ist und im concentrirten Zustande Dämpfe ausstößt.

Fig. 53.



Die Jodwasserstoffsäure ist eine wenig beständige Verbindung; das Chlor und das Brom zersetzen sie leicht, indem sie sich unter Ausscheidung von Jod mit dem Wasserstoff verbinden. Die Jodwasserstoffsäure wird selbst durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wenn sie mit Wasser in Lösung ist. Die wäßrige Lösung der Jodwasserstoffsäure färbt sich in der That sehr schnell durch die Luft; ein Theil der Jodwasserstoffsäure zersetzt sich durch den Sauerstoff der Luft, es bildet sich Wasser und das freigewordene Jod löst sich in der unverändert gebliebenen Jodwasserstoffsäure auf. Die Lösung dieser Säure kann eine große Menge Jod aufnehmen. Die Flüssigkeit nimmt bei fortschreitender Zersetzung der Jodwasserstoffsäure eine braune Färbung an, welche nach und nach dunkler wird; bald bleibt nicht mehr unveränderte Jodwasserstoffsäure genug übrig, um das Jod in Lösung zu erhalten, und

letzteres fängt an, sich nach und nach in sehr regelmäßigen Krystallen auszuscheiden, welche bisweilen einen beträchtlichen Umfang erlangen.

Verbindung des Fluor mit dem Wasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure HF.

§. **109.** Man erhält die Fluorwasserstoffsäure, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Fluorcalcium oder Flußspath einwirkt; ein Mineral, welches in der Natur sehr häufig vorkommt. Die Fluorwasserstoffsäure greift das Glas, das Porzellan und die meisten Metalle an; man bedient sich zu seiner Darstellung bleierner Gefäße oder besser noch Geräthschaften von Platin. Der Apparat, welchen man gewöhnlich in den Laboratorien zur Darstellung von Fluorwasserstoffsäure verwendet, besteht aus einer Retorte von Blei (Fig. 54), welche aus zwei ineinander passenden Stücken gebildet wird; das untere Stück hat die Form eines Tiegels und enthält die Mischung; das obere Stück bildet den Helm und den Hals der Retorte und leitet die Sauerdämpfe in eine Vorlage. Letztere wird von einem gebogenen Bleirohr gebildet, welches in den Hals der Retorte genau eingeschliffen paßt; es hat dieses Rohr an seinem Ende eine kleine Oeffnung, welche der ausgedehnten Luft oder dem Ueberschuß der Säuredämpfe freien Ausweg gestattet; diese Vorlage wird während der Operation mit Eis umgeben.

Fig. 54.



Man bringt den Flußspath in fein gepulvertem Zustande in den untern Theil der Retorte, übergießt ihn mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und rührt das Ganze mit einem Platin- oder Bleispatel gut um. Der Apparat wird jetzt zusammengestellt, worauf man seine Fugen mit einem Lehmkitt bedeckt, der durch einen Papierstreifen festgehalten wird. Man erwärmt die Re-

torte durch einige untergelegte Kohlen, wobei man natürlich vorsichtiger Weise verhindern muß, daß man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Bleies erhöht. Zur größeren Sicherheit erhitzt man die Retorte in einem Sandbade oder noch besser in einem Oelbade. Wenn die Arbeit vollendet ist, so gießt man die Flußsäure, welche sich in dem Recipienten verdichtet hat, in ein silbernes oder bleiernes Fläschchen und verschließt dieses mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel von demselben Metall.

Die Chlorwasserstoffsäure, welche man auf diese Weise erhält, ist wasserfrei; wollte man eine wäßrige Lösung der Säure erhalten, so hätte man nur nöthig, in den Recipienten eine gewisse Menge Wasser zu bringen, welches die Verdichtung der Säuredämpfe sehr begünstigt.

Die Theorie dieser Operation ist äußerst einfach und ganz der Theorie, welche wir bei der Darstellung von Chlorwasserstoffsäure aufgestellt haben, analog.

$$CaF + SO^3. HO = CaO. SO^3 + HF.$$

Die Fluorwasserstoffsäure ist eine der Substanzen, deren Handhabung mit großen Gefahren verbunden ist; ein Tropfen der wasserfreien Säure erzeugt auf der Haut eine heftige, bisweilen von Fieber begleitete Entzündung. Eine Brandwunde, welche sich über eine größere Fläche des Körpers erstreckt, kann die gefährlichsten Zufälle, ja selbst den Tod veranlassen. Wenn die Säure mit Wasser gemengt wird, so ist sie viel weniger ätzend, allein auch in diesem Falle muß man mit der größten Vorsicht mit ihr umgehen. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 1,06 beträgt; sie wird bei keiner Temperatur fest und siedet bei ungefähr 30°. Sie erzeugt an der Luft weiße, dicke Dämpfe, welche dadurch entstehen, daß sie sich mit dem dampfförmigen Wasser der Luft bindet. Die Fluorwasserstoffsäure hat eine große Verwandtschaft zum Wasser und mengt sich mit demselben in allen Verhältnissen. Wenn man wasserfreie Fluorwasserstoffsäure in Wasser gießt, so erzeugt jeder Tropfen ein Geräusch, das dem Zischen eines in Wasser getauchten rothglühenden Eisenstücks ähnlich ist; Säure, welche hinlänglich mit Wasser verdünnt ist, raucht nicht an der Luft.

Die Fluorwasserstoffsäure greift das Glas an; wir werden weiter unten sehen, daß sich hierbei eine chemische Verbindung zeigt. Man bedient sich der Fluorwasserstoffsäure zum Aetzen auf Glas und vorzüglich zur Herstellung der Eintheilung gläserner Thermometerscalen und zur Graduirung der Cylinder. Man bedient sich zu gleichem Zwecke der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure und erhält auf diese Weise feinere und mehr sichtbare Eintheilungen, da sie in diesem Falle matt erscheinen, während diejenigen, welche man bei Anwendung von flüssiger Säure erhält, glatt und durchsichtig sind, und tiefer sein müssen um hinlänglich sichtbar zu werden. Um mit gasförmiger Säure zu ätzen, bringt man in einen bleiernen Kasten ein Gemisch von feingepulvertem Flußspath und von concentrirter Schwefelsäure, worauf man das zu ätzende Stück den sich entwickelnden sauren Dämpfen aussetzt.

Die Fluorwasserstoffsäure zeigt die größte Analogie mit der Chlorwasserstoffsäure, der Bromwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure; es ist daher auch wahrscheinlich, daß sie eine ähnliche Zusammensetzung hat; daß sie also aus einem $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Volum Fluor gebildet ist. Allein es hat diese Zusammensetzung durch directe Versuche nicht bestätigt werden können, weil es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Fluor in dieser Weise zu erhalten, daß man hätte sein chemisches Proportionsverhältniß bestimmen oder wenigstens die Dichtigkeit der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure ermitteln können.

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure HS.

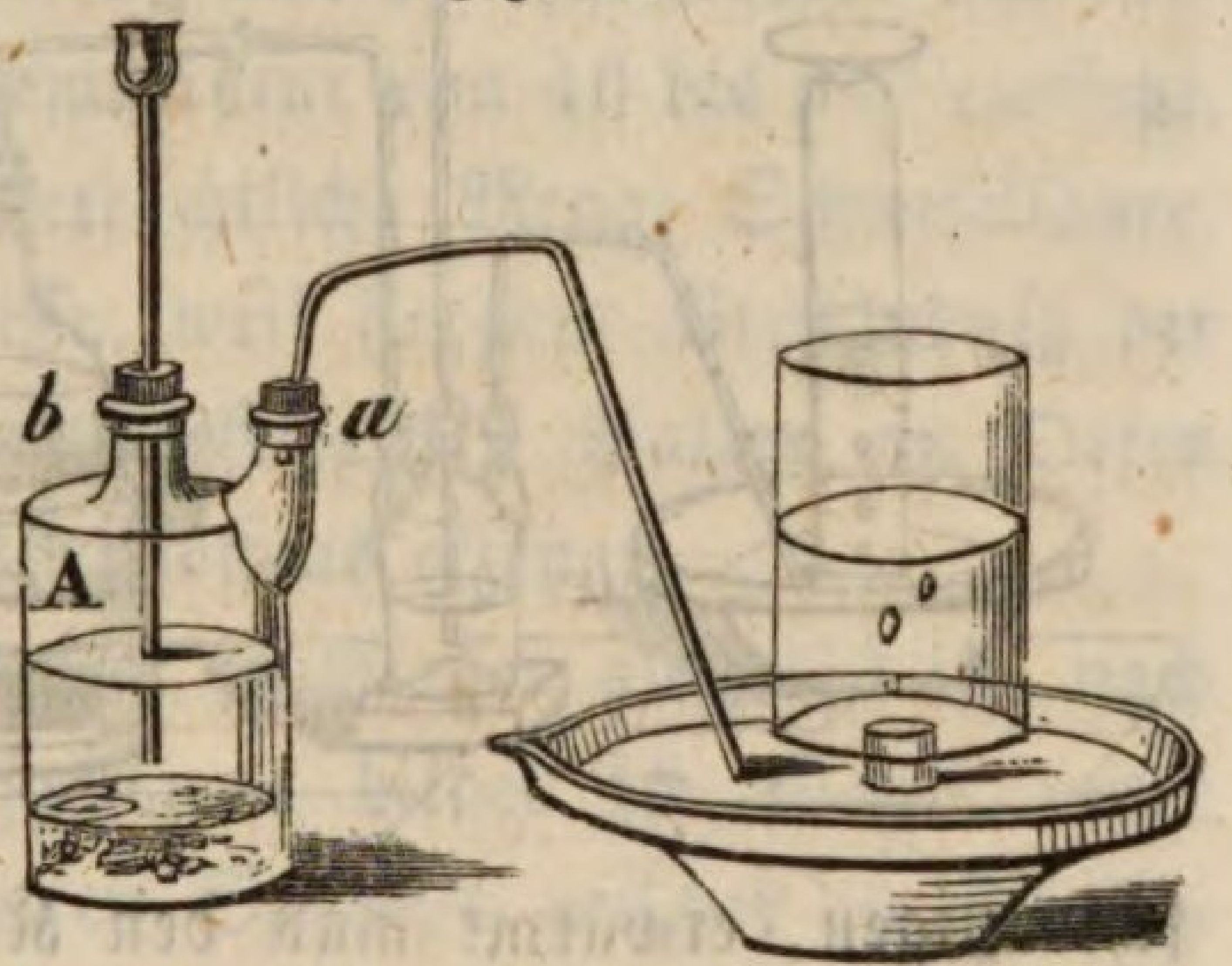
§. 110. Der Schwefel und der Wasserstoff verbinden sich selbst dann nicht auf directem Wege mit einander, wenn man sie durch ein rothglühendes Porzellanrohr streichen läßt. Allein man erhält eine gasförmige Verbindung dieser beiden Körper, wenn man gewisse Schwefelmetalle durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das Schwe-

felmetall, welches man gewöhnlich in den Laboratorien anwendet, ist einfach Schwefeleisen; der Vorgang bei der Zersetzung ist folgender:

$$FeS + O^3 + HO = FeO.\ SO^3 + HS.$$

Man bedient sich zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases ganz desselben Apparates, welchen wir bei der Wasserstoffgasbereitung beschrieben haben. Man bringt in eine zweihalsige Flasche (Fig. 55) das einfache Schwefeleisen in Stücken und gießt darauf eine entsprechende Menge Wasser; alsdann wird die Schwefelsäure durch die Trichterröhre nach und nach eingegossen. Man kann die verdünnte Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure ersetzen; der Prozeß ist dann folgender:

Fig. 55.



Schwefeleisen . . . . . . {	Schwefel		} Wasserstoffsulfid.
	Eisen	} Eisenchlorür . .	
Chlorwasserstoffsäure {	Chlor		
	Wasserstoff		

$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Das Schwefeleisen, welches man in den Laboratorien zur Darstellung von Schwefelwasserstoff verwendet, wird eigends zu diesem Gebrauch bereitet; allein es enthält sehr häufig kleine Mengen metallisches Eisen, das in Berührung mit der verdünnten Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas entwickelt; in diesem Falle ist alsdann das Schwefelwasserstoffgas mit Wasserstoffgas gemengt. Bei vielen Versuchen verursacht letzteres keine Störung; ist dies jedoch der Fall, so muß man das Schwefelwasserstoffgas durch Zersetzung von Dreifach-Schwefelantimon mittelst Chlorwasserstoffsäure darstellen. Diese Schwefelverbindung ist ein Naturproduct, welches ziemlich häufig angetroffen wird. Es wird nur durch concentrirte Säuren angegriffen. Man kann sich hierbei nicht der Schwefelsäure bedienen, weil diese Säure in verdünntem Zustande jenes

Schwefelantimon nicht angreift und, concentrirt, das Schwefelwasserstoffgas sofort nach seiner Bildung wieder zersetzt. Um das Schwefelwasserstoffgas mittelst dreifach Schwefelantimon darzustellen, bringt man diese Schwefelverbindung, möglichst gut pulverisirt, in einen kleinen Kolben (Fig. 56) und gießt die Chlorwasserstoffsäure durch die Sförmige Trichterröhre nach und nach ein. Um die Entwickelung des Gases zu beschleunigen, erwärmt man den Kolben durch ein schwaches Kohlenfeuer.

Fig. 56.



§. 111. Die Schwefelwasserstoffsäure (Wasserstoffsulfid) ist ein farbloses Gas von sehr stinkendem Geruche, welcher an den fauler Eier erinnert; seine Dichtigkeit ist 1,1912. Es wird unter einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bildet alsdann eine sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 Dichtigkeit.

Die Schwefelwasserstoffsäure ist ein außerordentlich giftiges Gas; die Gegenwart von $1/_{1200}$ dieses Gases in der Luft ist hinreichend, um einen Vogel zu tödten und die von $1/_{100}$, um einen Hund sterben zu lassen. Die Arbeiter, welche Abtrittsgruben reinigen, sind nicht selten der todbringenden Einwirkung dieses Gases ausgesetzt. Man bekämpft dieselbe durch Chlor, welches die Schwefelwasserstoffsäure zersetzt; allein das Chlor muß mit Vorsicht angewendet werden; es ist besser, sich vorkommenden Falls einer mit Essigsäure befeuchteten Serviette zu bedienen, in welche man einige Stückchen Chlorkalk einschlägt; das Tuch, in dessen Innern sich Chlor entwickelt, wird dem Kranken zum Einathmen vorgehalten. Die Hitze zersetzt zum Theil die Schwefelwasserstoffsäure in Wasserstoffgas und Schwefel; allein um seine vollständige Zersetzung zu erhalten, muß man das Gas vielmal durch eine stark erhitzte Porzellanröhre streichen lassen. Das Schwefelwasserstoffgas ist brennbar, es brennt

mit blauer Flamme, wobei Wasser und schwefligsaures Gas entsteht. Wenn man das Gas in einem Probirgläschen entzündet, so verbrennt der Schwefel nicht vollständig, sondern es setzt sich dasselbe theilweise an den Wänden des Probirgläschens ab.

Wenn man ein Gemenge von Luft und Schwefelwasserstoffgas in einer großen Flasche der Berührung sehr poröser Körper und vorzüglich leinenem Zeuge bei einer Temperatur von 40 bis 50° aussetzt, so bildet sich mit der Zeit eine beträchtliche Menge Schwefelsäure. Diese Einwirkung ist von Interesse, weil sie zum Verständniß der Bildung von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an Orten führt, an welchen sich Schwefelwasserstoffgas erzeugt.

Der Sauerstoff zersetzt, wenn er in Wasser aufgelöst ist, nach und nach das Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich Wasser unter Ausscheidung von sehr fein zertheiltem Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchigt trübt. Man muß deshalb zur Aufbewahrung wäßriger Schwefelwasserstoffsäure sich luftdicht verschließbarer Flaschen bedienen, welche man füllt und umkehrt.

Das Schwefelwasserstoffgas gibt also verschiedene Verbrennungsproducte, je nach den verschiedenen Umständen unter denen die Oxydation stattfindet; bei rascher Verbrennung erzeugt sich Wasser und schwefelige Säure; in Berührung mit porösen Körpern in einer Temperatur von 40 bis 50° sind die Producte Wasser und Schwefelsäure; in Wasser endlich aufgelöst und in Berührung mit der Luft gibt die Schwefelwasserstoffsäure Wasser und Schwefel, welcher sich ausscheidet: Chlor, Jod und Brom zersetzen die Schwefelwasserstoffsäure augenblicklich; es entsteht Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, während Schwefel sich ausscheidet. Ist Chlor, Jod und Brom in Ueberschuß vorhanden, so verbindet sich der freigewordene Schwefel mit demselben und es entstehen Schwefelchlorür, Schwefelbromür und Schwefeljodür. Man bedient sich dieser Eigenschaft, um eine Auflösung von Jodwasserstoffsäure darzustellen. Das Schwefelwasserstoffgas ist eine wirkliche Säure; es röthet Lackmustinctur, allein nur nach Art sehr schwacher Säuren, d. h. es erzeugt nur weinrothe Färbung, während starke Säuren, wie die Schwefel- und die Salpetersäure die Farbe in die der Zwiebelschalen umwan-

deln; seine sauren Eigenschaften sind also schwach entwickelt und man nennt deshalb dieses Gas recht häufig blos Schwefelwasserstoffgas (§. 29).

Das Wasser löst sein $2^1/_2$= bis 3faches Volum Schwefelwasserstoffgas auf; diese Lösung wird in einem Woolf'schen Apparat dargestellt, wobei man frisch gekochtes und folglich luftfreies Wasser anwendet. Wird die Lösung erhitzt, so wird das Gas vollständig dadurch ausgetrieben. Der Alkohol löst sein 5= bis 6faches Volumen Schwefelwasserstoffgas auf.

Die Lösung der Schwefelwasserstoffsäure findet häufig in den Laboratorien Anwendung; man bedient sich derselben, um eine größere Zahl von Metallen aus den Auflösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle zu fällen. Diese Schwefelverbindungen sind meistentheils in Wasser unlöslich und zeigen sehr häufig charakteristische Farben, welche hinreichen, um die Metalle, denen sie angehören, zu erkennen. So läßt z. B. eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas die kleinsten Spuren von Bleioxyd, welche sich in einer Lösung befinden, durch eine braune oder schwarze Färbung, die ihr eigenthümlich ist, leicht erkennen; auf der andern Seite lassen die Bleisalze die Gegenwart der kleinsten Menge Schwefelwasserstoff nachweisen. Man bedient sich zu letzterem Zwecke in den Laboratorien häufig kleiner Papierstreifchen, die mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd getränkt sind. Diese Papierstreifchen sind farblos, allein sie schwärzen sich sofort, wenn man sie in Wasser taucht, welches die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, oder wenn man sie, ein wenig befeuchtet, der Luft aussetzt, in der sich eine geringe Menge von diesem Gase befindet.

Man begegnet in der Natur einigen Mineralwässern, welche Schwefelwasserstoffgas enthalten; diese Wässer sind in der Medicin unter dem Namen Schwefelquellen bekannt.

§. **112.** Man kann das Schwefelwasserstoffgas nicht in einer gekrümmten Glasröhre mittelst Kalium zersetzen wie dies bei andern Verbindungen des Wasserstoffs mit den Metalloiden, z. B. mit dem Chlorwasserstoff, geschieht (§. 106). Das Kalium zersetzt allerdings den Schwefelwasserstoff leicht; die Schwefelverbindung jedoch, welche dabei entsteht, vereinigt sich mit dem noch unzersetzten Wasserstoff und

bildet Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Kaliumsulphhydrat, so daß ein Theil des Gases der Zersetzung entgeht. Ersetzt man jedoch das Kalium durch Zinn, so erreicht man leicht den Zweck (Fig. 57).

Fig. 57.



Man erhitzt mittelst einer Spirituslampe; das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel und Wasserstoffgas wird frei. Hierbei bemerkt man, daß das Volum des rückständigen Gases genau dasselbe bleibt. Man überzeugt sich jedoch, daß eine vollständige Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases stattgefunden hat, wenn man ein Stückchen feuchtes Kali in die Röhre bringt; wenn noch Schwefelwasserstoff vorhanden ist, so wird dies vom Kali absorbirt und das Volum vermindert.

Man kann aus vorgehendem Versuche schließen, daß 1 Volum Schwefelwasserstoffgas 1 Volum Wasserstoffgas enthält. Wenn man also von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases 1,1912
die Dichtigkeit des Wasserstoffgases abzieht 0,0692
so bleibt 1,1220
was beinahe $\frac{1}{6}$ der Dichtigkeit des Schwefeldampfes $= \frac{6.6546}{6} = 1{,}109$ entspricht.

Man schließt hieraus, daß 1 Volum Schwefelwasserstoffgas zusammengesetzt ist aus: 1 Volum Wasserstoff und an $\frac{1}{6}$ Volum Schwefeldampf, oder wenn man diese Zusammensetzung auf 2 Volumen Wasserstoffgas bezieht, welche dem Aequivalente des letzteren entsprechen, so muß man sagen, daß 2 Volumen Schwefelwasserstoffgas 2 Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{3}$ Volum Schwefelgas enthalten. Nimmt man nun an, daß $\frac{1}{3}$ Volum Schwefeldampf das Aequivalent des gasförmigen Schwefels repräsentirt, so muß man das Schwefelwasserstoffgas zusammengesetzt denken aus 1 Aequivalent Schwefel und 1 Aequivalent Wasserstoffgas; demnach würde das Aequivalent des Schwefelwasserstoffs 2 Volumen sein.

Wir haben gesehen, daß das Gewicht von 1,1912 Schwefelwasserstoff 0,0692 Wasserstoffgas und 1,1220 Schwefel enthält, folglich enthalten 100 Gewichtstheile Schwefelwasserstoff:

Wasserstoff	5,81
Schwefel	94,19
	100,00.

Bezieht man die Zusammensetzung auf 12,50 Gewichtstheile Wasserstoff, also auf 1 Aequivalent desselben, so findet man:

Wasserstoff	12,50
Schwefel	200,00
Schwefelwasserstoffgas	212,50

Das Gewichtsäquivalent des Schwefels wird also 200 sein; die Formel des Schwefelwasserstoffs in Aequivalenten wird durch H S ausgedrückt, und das Gewichtsäquivalent dieser Säure durch die Zahl 212,50.

Wasserstoffbisulphuret (Wasserstoff-Supersulphür) HS^2.

§. 113. Der Schwefel bildet noch eine zweite Verbindung mit dem Wasserstoff; es ist dies eine ölige gelbliche Flüssigkeit, welche eine größere Menge Schwefel enthält, als Schwefelwasserstoffgas; allein die Menge des Schwefels ist noch nicht vollständig bekannt, weil es sehr schwer ist, das Wasserstoffbisulphuret rein zu erhalten. Man bereitet diesen Körper, wenn man eine Lösung des Polysulphurets von Calcium,*) oder von Kalium, Kaliumsupersulphuret in Chlorwasserstoffsäure gießt. Die Flüssigkeit wird milchigt; man gießt sie in einen großen Trichter, dessen Oeffnung zuvor verkorkt wird. Nach Verlauf einiger Zeit hat sich das Wasserstoffsupersulphür in dem engern Theile des Trichters als gelbe Flüssigkeit gesammelt; man trennt sie, indem man den Trichter vorsichtig öffnet, bis diese schwerere Flüssigkeit ausgeflossen ist. Das Wasserstoffbisulphuret hält sich nur in Berührung mit einer ziemlich concentrirten Chlorwasserstoffsäure; es zersetzt sich schnell in Berührung mit reinem Wasser oder mit Luft, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Schwefel ausscheidet. Man benutzt diese freiwillige Zersetzung des Wasserstoffbisulphurets, um den Schwefelwasserstoff flüssig zu erhalten.

---

*) Durch Glühen von 3 Theile Gyps mit 1 Theil Kohle im bedeckten Tiegel bereitet.

Man kann annehmen, daß dieser Körper aus 1 Aequivalent Wasserstoff und 2 Aequivalent Schwefel besteht, weshalb man ihm die Formel HS^2 gibt.

Verbindung des Wasserstoffs mit dem Selen.

Selenwasserstoffsäure HSe.

§. 114. Das Selen bildet mit dem Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, deren Zusammensetzung und Eigenschaften denen des Schwefelwasserstoffs analog sind.

Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.

Ammoniak NH^3.

§. 115. Der Wasserstoff bildet mit dem Stickstoff eine gasförmige Verbindung, welche unter dem Namen Ammoniak bekannt ist. Dieser Name rührt von den älteren Chemikern her, und ist von den Neueren beibehalten worden, obgleich er von den Regeln unserer Nomenclatur eine Ausnahme macht.

Der Wasserstoff und der Stickstoff vereinigen sich nicht direct, wenn sie im gasförmigen Zustande vorhanden sind; läßt man jedoch eine große Zahl elektrischer Funken durch das Gemenge dieser beiden Gase hindurch gehen, so findet die Vereinigung und Bildung einer geringen Menge Ammoniak vorzüglich in Gegenwart von sauren Dämpfen statt. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Phänomen im Großen stattfindet und die Entstehung von salpetersaurem Ammoniak einleitet, welches man in Regenwasser bei Gewittern findet.

Beide Gase vereinigen sich im Gegentheil sehr leicht, wenn sie im Momente ihrer Entstehung sich in einer Flüssigkeit begegnen. Ein Stück Eisen, welches an der Luft rostet, veranlaßt fast stets die Bildung einer geringen Menge Ammoniak. Die Wasserschicht, welche das Eisen bedeckt, löst die Gase der atmosphärischen Luft auf, der Sauerstoff derselben vereinigt sich mit dem Metall und bildet Eisenoxyd; das Oxydhäutchen bildet mit dem Metall ein voltaisches Element, welches stark genug ist, um das Wasser zu zersetzen. Der

10*

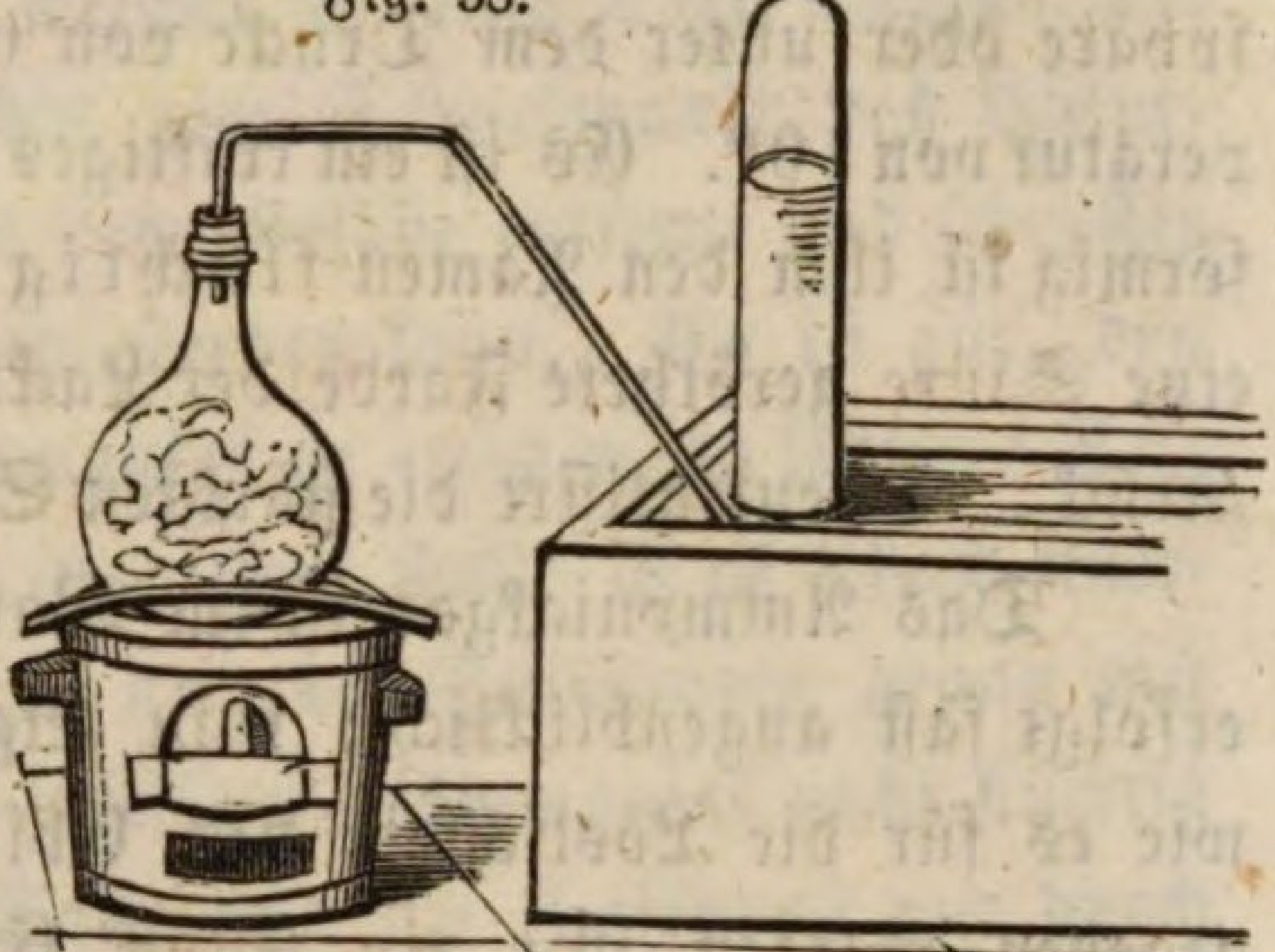
Sauerstoff, der hierbei frei wird, vereinigt sich mit einer entsprechenden Menge Eisen, und der entbundene Wasserstoff bildet mit dem Stickstoff, den er im Wasser gelöst findet, Ammoniak. Diese Bildung wird noch durch die Kohlensäure der Luft begünstigt und erleichtert.

Wenn man Zink in wäßeriger Salpetersäure gelöst hat, so findet man, daß die Flüssigkeit eine merkliche Menge salpetersaures Ammoniak enthält. Diese Bildung läßt sich auf folgende Weise erklären: wenn man das Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, so wird Wasserstoffgas frei und es bildet sich salpetersaures Zinkoxyd; es findet derselbe Vorgang statt, als wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung kommt; wenn man im Gegentheil das Zink mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so oxydirt sich das Zink auf Kosten des Sauerstoffs eines Theils der Salpetersäure; es bildet sich auch salpetersaures Zinkoxyd und Stickstoff, sowie Oxyde des letzteren. Wenn man endlich Zink mit Salpetersäure von mittlerer Concentration behandelt, so finden beide so eben besprochene Vorgänge zugleich statt: das Zink oxydirt sich sowohl auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, als auf die des Sauerstoffs eines Antheils Salpetersäure, und es wird ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff frei. Diese beiden Gase begegnen sich sofort bei ihrem Entstehen in der Flüssigkeit, verbinden sich im Moment ihres Freiwerdens und erzeugen Ammoniak. Zugleich findet man in diesem Falle eine große Menge salpetersaures Ammoniak in der Lösung. Man erhält eine noch viel größere Menge Ammoniak, wenn man das Zink in einem Gemenge von Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure löst. Man gießt zuerst die verdünnte Schwefelsäure auf das Zink und fügt alsdann tropfenweise die Salpetersäure hinzu, bis alle Wasserstoffgasentwickelung aufgehört hat; das Zink fährt fort, sich aufzulösen, ohne daß sich Wasserstoffgas entwickelt, welches in der Flüssigkeit bleibt und mit dem Stickstoff Ammoniak bildet.

Wir werden in der Folge eine große Zahl ähnlicher Thatsachen nachweisen. Gase, welche sich nicht verbinden, wenn man sie im gasförmigen Zustande mischt, vereinigen sich häufig in dem Momente, in welchem sie in ein und derselben Flüssigkeit frei werden. Man sagt alsdann, daß sie sich in statu nascenti verbinden. Thierische Stoffe

geben, wenn sie bei abgeschlossener Luft geglüht werden, eine beträchtliche Menge kohlensaures Ammoniak als Destillationsproduct. Man löst dieses kohlensaure Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure auf und verwandelt es so in chlorwasserstoffsaures Ammoniak, ein Salz, welches im Handel den Namen **Salmiak** führt.

Fig. 58.



Man stellt das Ammoniakgas dadurch dar, daß man in einem kleinen Kolben (Fig. 58) ein Gemenge von 1 Theil pulverisirten Salmiak und 2 Theilen gebrannten Kalk erhitzt.

Chlorwasserstoff Ammoniak . . .	Ammoniak			Chlorcalcium.
	Chlorwasserstoff	Chlor		
		Wasserstoff	Wasser .	
Kalk	Sauerstoff			
	Calcium			

Es bildet sich Chlorcalcium, Wasser und Ammoniakgas,

$$(NH^3 + HCl) + CaO = NH^3 + CaCl + HO;$$

das Wasser wird durch den überschüssigen Kalk zurückgehalten, welcher mit großer Begierde dasselbe aufsaugt; sobald jedoch die Temperatur sich erhöht, was vorzüglich gegen das Ende des Prozesses stattfindet, so kann ein Theil des Wassers in Dampf übergehen und es ist dann nöthig, um vollkommen trockenes Ammoniakgas zu erhalten, dasselbe durch ein Rohr streichen zu lassen, welches mit Stücken von caustischem Kali angefüllt ist, wodurch jede Spur von Feuchtigkeit zurückgehalten wird; man kann in diesem Falle nicht Chlorcalcium anwenden, weil dieses in der Kälte eine große Menge Ammoniakgas absorbirt.

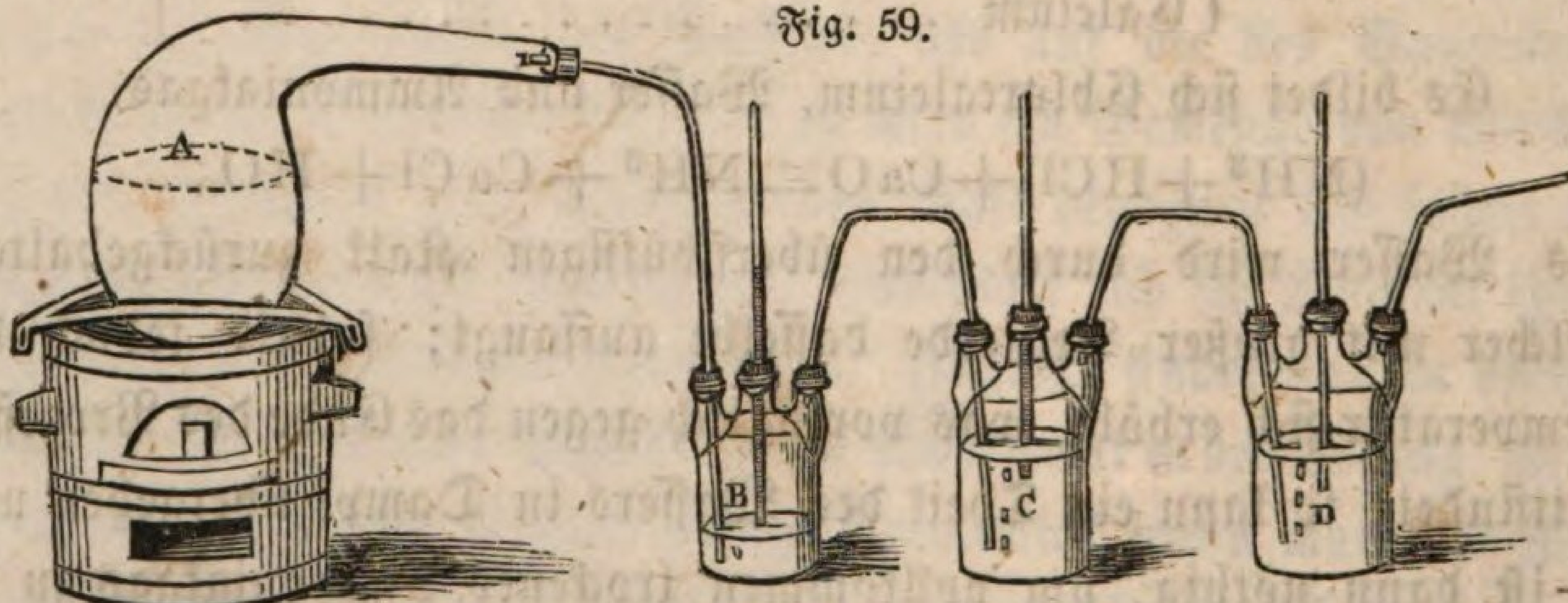
Die Entwickelung des Ammoniakgases beginnt schon in der Kälte, während man Kalk und Salmiak unter einander mengt.

§. **116.** Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von starkem, stechendem Geruch, der zu Thränen reizt. Seine Dichtigkeit ist 0,597. Das Ammoniakgas verdichtet sich tropfbar flüssig bei einer

Temperatur von — 40° unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre oder unter dem Drucke von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären bei einer Temperatur von 10°. Es ist ein kräftiges Alkali und man hat, da es gasförmig ist, ihm den Namen flüchtiges Alkal beigelegt; die durch eine Säure geröthete Farbe der Lackmustinctur führt es in die blaue zurück; es neutralisirt die stärksten Säuren, z. B. die Schwefelsäure.

Das Ammoniakgas ist im Wasser sehr löslich, die Auflösung erfolgt fast augenblicklich; man zeigt dies ganz auf dieselbe Weise, wie es für die Löslichkeit des Chlorwasserstoffgases (§. 105) angegeben worden ist; ein Stück Eis, welches man in einen mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder bringt, schmilzt unmittelbar, indem es das Gas auflöst. Das Wasser löst in der Kälte ungefähr sein 500faches Volum Ammoniakgas. Die Wärme treibt das Gas vollständig aus dieser Lösung aus, und letztere enthält nach kurzem Sieden kaum Spuren davon. Man bereitet die Auflösung von Ammoniak mittelst eines Woolf'schen Apparates (Fig. 59). In einen großen Kolben oder in eine Retorte *A* wird ein Gemenge von Sal-

Fig. 59.



miak und Kalk gebracht. Man nimmt hier nicht ungelöschten Kalk, wie bei der Darstellung von Ammoniakgas, sondern gelöschten; man fügt selbst bisweilen eine geringe Menge Wasser zu der Mischung, wodurch die Zerlegung beider Substanzen erleichtert wird. Das Gas geht zuerst durch eine kleine Waschflasche *B*, welche etwas Wasser enthält und gelangt von hier aus in die Flaschen *C*, *D*, welche zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt sind; da die Lösung von Ammoniak leichter ist als reines Wasser, so muß man Sorge tragen, daß die Leitungsröhren zur Erlangung einer gesättigten Lösung bis auf den Boden der Flaschen tauchen.

In den Fabriken ersetzt man den Glaskolben durch eine Retorte oder einen gußeisernen Cylinder, welcher in einen Ofen eingemauert ist, und steigert hier die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Chlorcalciums, wodurch es leichter aus dem Gefäße entfernt und schneller eine neue Operation vorgenommen werden kann. Es ist gut, den Salmiak durch schwefelsaures Ammoniak zu ersetzen, da letzteres Salz billiger im Handel zu haben ist; in diesem Falle ist es jedoch unerläßlich etwas Wasser hinzuzufügen und die Substanzen genau mit einander zu mengen, weil das schwefelsaure Ammoniak nicht flüchtig ist wie das chlorwasserstoffsaure Salz, und die Zersetzung nur durch gegenseitige Berührung stattfinden kann.

Wenn man das Ammoniakgas durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet, so wird es theilweise zersetzt. Man erleichtert diese Zersetzung um vieles, wenn man Eisendraht, Kupfer- oder Platindraht in die Röhre bringt. Das Metall spielt keine Rolle bei der chemischen Einwirkung der Körper, sondern wirkt blos in Folge des Contacts (Contactwirkung); das Eisen und Kupfer absorbiren jedoch in diesem Falle eine geringe Menge Stickstoff und werden sehr brüchig; allein das Platin erleidet keine Veränderung.

Läßt man einen Strom von Ammoniakgas durch eine kleine Oeffnung sich in eine Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas ergießen, so kann man diesen Strom entzünden und das Gas fährt fort mit gelber Flamme zu brennen; das Ammoniakgas ist jedoch nicht brennbar genug, um in atmosphärischer Luft fortzubrennen.

§. **117.** Das Ammoniakgas läßt sich ebenfalls durch den elektrischen Funken zersetzen, allein die Zersetzung findet nur in unmittelbarer Berührung mit dem Funken statt, so daß es einer sehr großen Zahl von elektrischen Funken bedarf, um das Gas vollständig zu zersetzen. Wenn man den Versuch in einem graduirten Eudiometer vornimmt, so bemerkt man, daß das Volum des Gases beständig zunimmt, bis es das doppelte Volum des ursprünglichen Ammoniakgases erreicht hat. Dieser Versuch zeigt demnach, daß das Ammoniakgas bei seiner Zersetzung sein doppeltes Volum von einem Gasgemenge aus Wasserstoff und Stickstoff gibt.

Es ist leicht, durch die eudiometrische Analyse das Verhältniß

zu bestimmen, in welchem die beiden getrennten Gase vorhanden sind. Gesetzt man habe in ein Eudiometer 100 Theile des Gemenges und 50 Th. Sauerstoff eingeführt, wodurch man den elektrischen Funken gehen läßt; man wird das Volum auf 37,5 zurückgeführt finden. Es sind demnach 112,5 eines Gemenges von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältniß verschwunden, in welchem sie Wasser bilden, d. h. 75 Wasserstoffgas und 35,5 Sauerstoffgas, es enthalten demnach 100 Theile des gasförmigen Gemenges 75 Wasserstoff und 25 Stickstoff. Man kann diese 25 Th. Stickstoff ebenfalls abscheiden, wenn man zu Absorption der 12,5 Th. Sauerstoff eine Phosphorkugel unter den Cylinder bringt, oder indem man die eudiometrische Analyse mittelst Wasserstoffgas anstellt. Da 100 Th. des Gasgemenges 50 Th. Ammoniakgas erzeugen, so enthalten 50 Th. Ammoniak demnach 75 Th. Wasserstoff und 25 Th. Stickstoff; oder mit andern Worten: $1\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoffgas

das Gewicht von	$1\frac{1}{2}$ Volum	Wasserstoff	0,1038
das Gewicht von	$\frac{1}{2}$ „	Stickstoff .	0,4856
das Gewicht von	1 „	Ammoniak	0,5894

Der directe Versuch gibt 0,596, welche Zahlen wenig von den berechneten differiren.

Um daraus die Zusammensetzung von 100 Theilen Ammoniakgas dem Gewichte nach zu berechnen, reicht es hin, die Proportion anzusetzen:

$$0{,}5894 : 0{,}1038 : : 100 : x$$

woraus sich für die Menge Wasserstoffgas ergibt:

$$x = 17{,}61;$$

$$0{,}5894 : 0{,}4856 : : 100 : y.$$

woraus sich die Menge des Stickstoffs

$y = 82{,}39$ berechnen läßt,

100 Th. Ammoniak enthalten also nach dieser Analyse

Wasserstoff	17,61
Stickstoff	82,39
	100,00

Die Chemiker betrachten das Ammoniak als zusammengesetzt aus 1 Aequivalent Stickstoff und 3 Aequivalent Wasserstoff, und

geben ihm die Formel NH^3. Das Aequivalent des Stickstoffs wird also durch die Zahl 175,0 repräsentirt; man hat in der That:

$$N = 175{,}00$$
$$3H = 37{,}50$$
$$NH^3 = 212{,}50$$

und die Zahl 212,50 ist demnach das Gewichtsäquivalent des Ammoniaks.

Wir haben gesehen, daß 1 Volum Ammoniakgas ½ Volum Stickstoff und 1½ Volumen Wasserstoff enthält; 4 Volumen Ammoniakgas enthalten demnach 2 Volumen Stickstoff und 6 Volumen Wasserstoff. Die 6 Volumen Wasserstoffgas repräsentiren demnach 3 Volumäquivalente Wasserstoffgas; die 2 Volumen Stickstoff bilden demnach 1 Volumäquivalent des Stickstoffs und das Volumäquivalent des Ammoniaks wird durch 4 Volumen repräsentirt.

Das Ammoniakgas vereinigt sich direct in der Kälte mit dem Chlorwasserstoffgas und erzeugt chlorwasserstoffsaures Ammoniak oder Salmiak. Wenn man 100 Th. Ammoniakgas und 100 Th. gasförmige Chlorwasserstoffsäure miteinander mengt, so bemerkt man, daß beide Gase unter Erzeugung eines weißen pulverförmigen Körpers, dem Salmiak, völlig verschwinden, welcher sich an den Wänden des Cylinders absetzt. Es verbinden sich also Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäure in gleichen Volumen miteinander.

Das Chlor zersetzt das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Das Resultat der Zersetzung ist Chlorwasserstoff, Ammoniak und Stickstoff (§. 56); die Reaction findet zwischen 8 Volumen Ammoniakgas und 3 Volumen Chlor statt.

Man hat

3 Vol. Chlor . . . . } 6 Vol. Chlorwasserstoff
2 „ Ammoniak { 1 Vol. Stickstoff
　　　　　　　{ 3 „ Wasserstoff } 6 Vol. Chlorwasserstoff } Chlorwasserstoff-Ammoniak
6 „ Ammoniak . . . . } Chlorwasserstoff-Ammoniak

$$4\,NH^3 + 3\,Cl = 3\,(NH^3.\,HCl + N.)$$

Der Versuch der Zersetzung wird gewöhnlich in folgender Weise angestellt: man bringt in eine lange an einem Ende verschlossene Glasröhre eine Auflösung von Chlor in Wasser und füllt damit $^9/_{10}$

der Röhre an, worauf der übrige Raum derselben mit einer Ammoniaklösung angefüllt wird.

Die Oeffnung wird mit dem Finger verschlossen und hierauf die Röhre umgedreht. Die Ammoniaklösung, welche leichter ist, steigt in der Röhre in die Höhe und man bemerkt, daß sich hierbei sofort Blasen von Stickgas entwickeln. Diese Zersetzung wird bisweilen in den Laboratorien zur Bereitung von Stickstoffgas benutzt. Wir haben den Prozeß bereits oben (§. 56) beschrieben.

Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff.

§. 118. Der Phosphor und das Wasserstoffgas verbinden sich in drei Verhältnissen miteinander: 1) gibt es eine gasförmige Verbindung, welche man Phosphorwasserstoffgas genannt hat; 2) eine flüssige Verbindung, welche reicher an Phosphor ist; 3) eine feste, welche den größten Antheil an Phosphor enthält.

Man erhält das Phosphorwasserstoffgas auf verschiedenen Wegen:

Erstens: man füllt einen kleinen Glaskolben mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali zu dreiviertel seines Inhalts (Fig.

Fig. 60.



60) und fügt einige Phosphorstücke hinzu, worauf man erhitzt. Es entwickeln sich bald kleine Gasblasen, welche sich entzünden, sobald sie an die Luft kommen. Man läßt eine geringe Menge Gas entweichen, ehe man das Ableitungsrohr mit dem Kolben in Verbindung bringt, um die in demselben befindliche Luft zu verdrängen. Diese Vorsicht ist unerläßlich; denn wollte man sofort den Kolben mit dem Leitungsrohr vereinigen, so würde das leicht entzündliche Gas in Berührung mit der Luft in demselben gleich eine Explosion veranlassen können. Man läßt das Leitungsrohr unter Wasser münden; jede Blase entzündet sich, sobald sie an die Luft tritt, und erzeugt einen Ring von weißem Dampfe, der sich, je höher er sich in der Luft

erhebt, verhältnißmäßig erweitert; diese Ringe sind äußerst regelmäßig, wenn die Luft ruhig ist. Läßt man die Blasen in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Cylinder treten, so ist die Verbrennung viel lebhafter; allein dieser Versuch muß mit äußerster Vorsicht angestellt werden: das Phosphorwasserstoffgas darf nur in kleinen Blasen in denselben gelangen, widrigenfalls eine Explosion stattfinden kann.

Die Theorie von dieser Einwirkung ist folgende: der Phosphor allein zersetzt das Wasser nicht, findet er jedoch zugleich Kali vor, so veranlaßt die Verwandtschaft dieser Base zur unterphosphorigen Säure, welche hierbei entsteht, diese Einwirkung auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung von Wasserstoff die Gegenwart der Schwefelsäure die Zersetzung des Wassers durch Zink bei gewöhnlicher Temperatur bedingt (§. 47). Ein Theil des Phosphors verbindet sich mit dem Sauerstoff, um unterphosphorige Säure zu bilden, welche mit dem Kali unterphosphoriges Kali erzeugt; der Wasserstoff verbindet sich mit einem andern Theile Phosphor und wird als Phosphorwasserstoffgas frei.

Das Gas, welches man auf diese Weise erhält, ist häufig mit freiem Wasserstoffgase gemengt. Man erkennt dies, wenn man in den Cylinder, der das Gas enthält, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt, welche das Schwefelwasserstoffgas absorbirt und das Wasserstoffgas frei läßt. Die Gegenwart dieses letzteren Gases läßt sich auf folgende Weise erklären: wenn man eine Auflösung von unterphosphorigem Kali in Gegenwart von überschüssigem Kali kocht, so findet eine Zersetzung des Wassers statt; der Sauerstoff führt das unterphosphorige Kali in phosphorsaures über, während der Wasserstoff frei wird. Man sieht leicht ein, daß diese Zersetzung ebenso, wie beim vorigen Versuche, bei der Bereitung, die wir jetzt anführen wollen, stattfindet.

Man kann die Auflösung von Kali durch Kalkhydrat ersetzen. Es wird ein Teig von gelöschtem Kalk mit Wasser bereitet, woraus man kleine Kugeln formt, in deren Jede ein Stückchen Phosphor eingeschlossen wird. Man bringt eine gewisse Zahl von diesen Kugeln in einen kleinen Kolben, welchen man erhitzt; der Phosphor schmilzt und verursacht eine der bereits beschriebenen ähnliche Einwirkung.

Allein die beste Darstellungsweise, nach welcher man das reinste Gas erhält, besteht in der Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser. Dieses Phosphorcalcium stellt man dar, indem man Kalk in einem Strome von Phosphordämpfen erhitzt. Man macht Kügelchen von Kalkhydrat und glüht dieselben. Mit diesen Kügelchen füllt man eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, die an dem einen Ende verschlossen ist, und an demselben werden einige Phosphorstückchen

Fig. 61.



in die Röhre gelegt; man erhitzt die Röhre bis zum Rothglühen und bringt alsdann einige Kohlen an das Ende derselben, wo sich der Phosphor befindet. Der Phosphor verdampft und seine Dämpfe verbinden sich mit dem Kalk. Wenn man eine größere Menge von diesen Körpern erhalten will, füllt man in einen irdenen Tiegel solche Kalkkugeln (Fig. 61). Der Boden dieses Tiegels ist durchbohrt und ein kleiner Kolben, welcher Phosphor enthält, in dieser Durchbohrung befestigt. Der Tiegel wird auf den Rost eines Ofens gesetzt, und zwar so, daß der Phosphor enthaltende Kolben unterhalb des Rostes zu stehen kommt. Man erhitzt den Tiegel bis zum Rothglühen, alsdann bringt man einige Kohlen unter den Ballon, um den Phosphor langsam zu destilliren. Die Dämpfe des Phosphors streichen durch den Tiegel und verbinden sich mit dem Kalk.

Es reicht hin, das Phosphorcalcium ins Wasser zu werfen, um die Zersetzung unmittelbar hervorzurufen (Fig. 62); der Phosphorwasserstoff entzündet sich bei seiner Entwickelung von selbst.



Fig. 62.

§. **119**. Der Phosphorwasserstoff ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem und äußerst eigenthümlichem Geruche; seine Dichtigkeit ist 1,185; Wasser löst nur sehr wenig davon auf. Wenn man dieses Gas einige Zeit lang über Quecksilber aufbewahrt, so erleidet es eine merkwürdige Veränderung. Es setzt sich an den Wänden des Cylinders ein schwacher Absatz von brauner Farbe an und das Gas hat die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu ent-

zünden, alsdann verloren. Das Volum des Gases ändert sich hierbei unmerklich und wenn man damit eine Analyse anstellt, so findet man fast genau dieselbe Zusammensetzung.

Man erhält dieses nicht entzündliche Gas auf directem Wege durch Zersetzung des Phosphorcalciums nicht durch Wasser, sondern durch Chlorwasserstoffsäure. Ebenso erhält man es beim Erhitzen von phosphoriger Säure und von unterphosphoriger Säure. Diese Säuren sind wasserhaltig; unter dem Einflusse der Wärme zersetzt sich Wasser und Säure zugleich: ein Theil der Säure gibt seinen Phosphor ab, welcher sich mit dem Wasserstoff verbindet, um Phosphorwasserstoffgas zu bilden, während ihr Sauerstoff sich mit einem anderen Theile der Säure verbindet und dieselbe in Phosphorsäure verwandelt.

Diese Verschiedenheit des Phosphorwasserstoffgases, sich, nach der einen oder der andern Methode bereitet, einmal so und das andere Mal so zu verhalten, hat ihren Grund bei dem selbstentzündlichen Gase in dem Vorhandensein einer geringen Menge eines anderen Phosphorwasserstoffgases, welches viel reicher an Phosphor ist, in einer viel niedrigeren Temperatur durch Druck im flüssigen Zustande erhalten werden kann und bei Berührung mit atmosphärischer Luft sofort in Flammen ausbricht. Um diesen flüssigen Phosphorwasserstoff abzuscheiden, reicht es hin, das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch eine Uförmige Röhre zu leiten, welche mittelst einer Kältemischung abgekühlt wird; es verdichtet sich zugleich in dieser Röhre Wasser, welches fest wird, und eine farblose Flüssigkeit die man trennen kann, indem man sie in den Theil des Rohres fließen läßt, in welchem kein Wasser gefroren ist, und hierauf das Rohr vor der Lampe verschließt. Das Gas, welches aus der Uförmigen Röhre tritt, hat die Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, verloren.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist wenig beständig; er kann nur an dunklen Orten aufbewahrt werden und zersetzt sich schnell beim Lichte in Phosphorwasserstoffgas und in einen festen orangegelben Körper, welcher die dritte Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff ist und noch mehr Phosphor enthält, als der flüssige Phosphorwasserstoff. Es ist ist derselbe Körper, welcher sich an den Wän-

den der Glasglocken absetzt, in denen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aufbewahrt wird, wodurch letzteres seine Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, verliert.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich viel leichter in Berührung mit gewissen Säuren wie z. B. Chlorwasserstoffsäure u. s. w.; man erhält deshalb immer nichtentzündliches Wasserstoffgas, wenn man Phosphorcalcium durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Das reine Phosphorwasserstoffgas, wohl von flüssigem Phosphorwasserstoff befreit, entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst; allein es reicht eine schwache Temperaturerhöhung hin, um seine Verbrennung einzuleiten; es entzündet z. B. bis auf 100° erhitzt in Berührung mit der Luft.

Mehrere Körper zerstören sehr schnell die Eigenschaft des Phosphorwasserstoffgases, sich selbst zu entzünden; es sind dies diejenigen, welche leicht den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen. Andere Körper hingegen, vorzüglich oxydirende, wie z. B. das Stickstoffoxyd stellen die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder her, indem sie eine geringe Menge Phosphorwasserstoffgas zersetzen und einen Theil seines Wasserstoffs ihm entziehen, indem sie also es in den Zustand von flüssigem Phosphorwasserstoff überführen, welcher dem nicht zersetzten Gase in Dampfgestalt verbleibt.

Ein sehr einfacher Versuch zeigt, daß die Gegenwart von flüssigem Phosphorwasserstoff in Dampfgestalt dem Phosphorwasserstoffgase die Eigenschaft ertheilt, sich freiwillig in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu entzünden. Man kann in der That allen brennbaren Gasen diese Eigenschaft mittheilen, wenn man eine sehr geringe Menge flüssigen Phosphorwasserstoff mit ihnen vereinigt. Wenn man z. B. in einen mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder einen Tropfen flüssigen Phosphorwasserstoff bringt, so erhält man ein Gasgemenge, welches sich in Berührung mit der Luft sofort entzündet. Es sind die Dämpfe des flüssigen Phosphorwasserstoffs, welche Feuer fangen und die Verbrennung auf das Wasserstoffgas übertragen.

Das Phosphorwasserstoffgas ist zusammengesetzt aus:

1 Aequiv.	Phosphor	....	400,00
3 „	Wasserstoff	....	37,50
1 „	Phosphorwasserstoff	..	437,50

oder

1 1/2 Maß	Wasserstoff	....	0,1032
1/4 „	Phosphordampf	....	1,0815
			1,1847

Die Verbindung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird durch die Formel PH^2 in Aequivalenten ausgedrückt; die des festen Phosphorwasserstoffs ist P^2H.

Verbindungen des Arseniks mit dem Wasserstoff.

§. 120. Man kennt zwei Verbindungen des Arseniks mit dem Wasserstoff; die erste ist gasförmig und führt den Namen „Arsenikwasserstoffgas"; die zweite ist fest.

Man bereitet das Arsenikwasserstoffgas durch Behandlung des Arsenikzinns mit concentrirter Wasserstoffsäure. Dieses Arsenikzinn erhält man durch Schmelzen von drei Theilen Zinn mit einem Theil Arsenik in einem hessischen Tiegel. Man bringt gepulvertes Arsenikzinn in einen kleinen Kolben und gießt durch einen Sförmigen Trichter Chlorwasserstoffsäure darauf; die Entwickelung beginnt schon in der Kälte und wird durch einige Kohlen beschleunigt. Es entsteht hierbei Zinnchlorür, welches im Kolben zurückbleibt, und Arsenikwasserstoffgas, welches gasförmig frei wird. Das Gas, welches man auf diese Weise darstellt, ist immer mit freiem Wasserstoffgase gemengt. Dieses rührt davon her, daß nicht alles Zinn mit dem Arsenik in Verbindung getreten ist und daß freies Metall mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas entwickelt. Man weist leicht die Gegenwart von Wasserstoffgas nach, wenn man in den Cylinder eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt, welche das Arsenikwasserstoffgas absorbirt.

Der Arsenikwasserstoff bildet ein farbloses Gas von eigenthümlichem ekelerregendem Geruche; seine Dichtigkeit ist 2,69. Er wird unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 30° flüssig. In Verbindung

mit einem brennenden Körper gesetzt entzündet er sich und brennt an der Luft mit bläulicher Flamme, wobei sich Wasser und arsenige Säure erzeugt; es schlägt sich zugleich an den Wänden des Cylinders ein braunes Pulver nieder, welches von unvollständiger Verbrennung herrührt; es ist dies fester Arsenikwasserstoff.

Die Hitze zersetzt den Arsenikwasserstoff; wenn man das Gas durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Röhre leitet, so wird der Wasserstoff frei, und vor dem erhitzten Theile der Röhre setzt sich ein spiegelnder Ring von Arsenik ab. Dieses Kennzeichen gestattet das Erkennen der kleinsten Spuren von Arsenikwasserstoff, welche dem Wasserstoffgase beigemengt sind.

Das Chlor zersetzt augenblicklich den Arsenikwasserstoff; jede Blase des letzteren, welche in ein mit Chlor gefülltes Probirgläschen tritt, entzündet sich; es erzeugt sich Chlorwasserstoffsäure und Arsenikchlorür.

Der Arsenikwasserstoff ist außerordentlich giftig; man muß die größte Vorsicht anwenden, um nicht die geringste Quantität davon einzuathmen. Die Zusammensetzung dieses Gases nach Aequivalenten ist AsH^3. Das Wasser löst eine geringe Menge von Arsenikwasserstoff auf. Läßt man eine Flasche mit diesem Gase gefüllt einige Wochen hindurch über der Wasserwanne stehen, so zersetzt es sich vollständig, wobei sich ein brauner Absatz von festem Arsenikwasserstoff an den Wänden der Flasche bildet. Man kennt die Zusammensetzung des letzteren Körpers nicht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metalloiden.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.

§. 121. Wir kennen gegenwärtig fünf bestimmte Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe

1. Stickstoffoxydul,
2. Stickstoffoxyd,
3. Salpetrige Säure,
4. Untersalpetersäure,
5. Salpetersäure.

Die Sauerstoffmengen, welche in diesen fünf Verbindungen mit ein und derselben Menge Stickstoff zusammengetreten sind, verhalten sich unter einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Wir geben also diesen Verbindungen folgende Formeln:

1. Stickstoffoxydul . . . . . NO;
2. Stickstoffoxyd . . . . . . NO^2;
3. Salpetrige Säure . . . NO^3;
4. Untersalpetersäure . . . NO^4;
5. Salpetersäure . . . . . . NO^5.

Zwei dieser Verbindungen sind Säuren: nämlich die salpetrige Säure und die Salpetersäure; die drei andern sind indifferente Körper. Mit Hülfe der Salpetersäure stellt man alle übrigen Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe dar; demnach erscheint es zweckmäßig, das Studium derselben mit dieser Säure zu beginnen.

Salpetersäure NO^5.

§. 122. Man bereitet die Salpetersäure durch Erhitzen von salpetersaurem Kali, dem gewöhnlichen Salpeter, mit concentrirter Schwefelsäure. Die Salpetersäure ist schwächer und flüchtiger als die Schwefelsäure; sie wird aus der Verbindung ausgetrieben und kann abdestillirt werden. Das salpetersaure Kali führt gewöhnlich den Namen Salpeter, woraus der Name Salpetersäure entstanden ist. Obgleich dieser Name den Regeln der chemischen Nomenclatur nicht entspricht, so ist er doch allgemein eingeführt.

Die Salpetersäure enthält, auch wenn sie noch so concentrirt ist, immer noch 14 Procent Wasser; sie hat eine Dichtigkeit von 1,522 und kocht bei 86°. Wenn man zu dieser Säure eine geringe Quantität Wasser fügt und das Gemenge der Destillation unterwirft, so haben die ersten Antheile, welche übergehen, mehr wirkliche Säure, als die in der Retorte rückständige Flüssigkeit. Wenn man den Gang eines Thermometers beobachtet, welches in die kochende Flüssigkeit getaucht wird, so sieht man, daß die Temperatur fortwährend steigt, bis sie 123° erlangt hat. Von diesem Punkte an bleibt die Temperatur stationär und die Flüssigkeit, welche übergeht,

zeigt eine gleichbleibende Zusammensetzung: sie enthält 40 Procent Wasser.

Wenn man im Gegentheil viel Wasser zu der concentrirtesten Säure hinzusetzt und dieses neue Gemenge der Destillation in einer tubulirten Retorte, in die ein Quecksilberthermometer eingesenkt ist, unterwirft, so wird das Thermometer anfangs 100° anzeigen, allein die Temperatur wird nach und nach bis auf 123° steigen, worauf sie bis zum Ende der Destillation stationär bleibt. Die ersten Antheile, welche übergehen, sind beinahe reines Wasser, die folgenden enthalten eine größere Menge Säure, so daß die in der Retorte rückständige Flüssigkeit sich nach und nach concentrirt, bis sie nur noch 40 Procent Wasser enthält. Es hat aber die Erfahrung bewiesen, daß alle homogenen Flüssigkeiten, welche sich nicht beim Sieden zersetzen, unter demselben Drucke in einer constanten Temperatur sieden. Wenn also eine Flüssigkeit während des ganzen Verlaufs ihrer Destillation, die unter demselben Drucke beim Kochen vor sich geht, eine constante Temperatur zeigt, so ist man berechtigt, sie als homogen anzusehen und man sagt, es sei eine Zusammensetzung nach bestimmten Verhältnissen. Die saure Flüssigkeit, welche aus 60 Procent wirklicher Salpetersäure und 40 Proc. Wasser besteht, besitzt also den Charakter einer Verbindung nach bestimmten Verhältnissen. Die Dichtigkeit dieser Säure ist 1,42. In dem ersten Hydrate der Salpetersäure ist das Verhältniß des Sauerstoffs des Wassers zu dem in der wirklichen Säure enthaltenen Sauerstoffe wie 1 : 5; ihre Formel ist also

$$NO^5 + HO.$$

Im zweiten Hydrate ist das Verhältniß 4 : 5 und seine Formel demnach

$$NO^5 + 4HO.$$

§. **123.** Das erste Hydrat $NO^5 + HO$ wird bei $-50°$ fest. Ist dasselbe vollkommen rein, so erscheint es farblos; allein es wird vollständig unter dem Einflusse des Lichts verändert und färbt sich gelb. Unter diesen Umständen verursacht das Licht eine Zersetzung der Salpetersäure; es entsteht hierbei Sauerstoff und Untersalpetersäure, NO^4, welche in der nicht zersetzten Säure aufgelöst bleibt. Die Salpetersäure $NO^5 + HO$ ist also eine sehr wenig beständige Ver-

bindung; sie wird auch durch die Wärme leicht zerlegt, denn es reicht hin, sie mehreremal hintereinander der Destillation zu unterwerfen, um eine beträchtliche Menge derselben zu zersetzen. Wenn man die Dämpfe der Salpetersäure durch ein stark erhitztes Porzellanrohr leitet, so wird dieselbe vollständig in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Ist die Röhre weniger stark erhitzt, so sind die Producte der Zersetzung Sauerstoff und Untersalpetersäure.

Wenn man sich bemüht, der Salpetersäure $NO^5 + HO$ das Wasser, welches sie enthält, zu entziehen, so zersetzt sie sich in Sauerstoff und in salpetrige Säure; dieses ist der Fall, wenn man sie mit dem vierfachen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure oder mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, welche beide eine große Verwandtschaft zum Wasser haben.

§. 124. Man kann jedoch die Salpetersäure wasserfrei erhalten, wenn man gut getrocknetes salpetersaures Silberoxyd in einer Temperatur von 50 bis 60° durch Chlor zersetzt; diese Verbindung verwandelt sich in Chlorsilber und weiße Krystalle von wasserfreier Salpetersäure lagern sich an den kälteren Wandungen des Apparats ab. Der Sauerstoff des Silberoxyds wird frei, ebenso wie der Stickstoff und der Sauerstoff, welche von der Zersetzung eines Theils der Salpetersäure herrühren.

Die wasserfreie Salpetersäure schmilzt bei 29,5°, sie kocht bei 46°. Bei einer ihren Siedepunkt wenig übersteigenden Temperatur zersetzt sie sich in Sauerstoff und Untersalpetersäure.

§. 125. Die Salpetersäure $NO^5 + HO$ hat eine beträchtliche Verwandtschaft zum Wasser; sie erwärmt sich, wenn man sie mit Wasser vermengt, und stößt in feuchter Luft Dämpfe aus. Dieser letztern Eigenschaft verdankt dieses Hydrat den Namen *rauchende Salpetersäure*; dieses Rauchen hat darin seinen Grund, daß das erste Salpetersäurehydrat $NO^5 + HO$ bei gleicher Temperatur eine größere Tension seines Dampfes hat, als die Salpetersäure, die einen größern Gehalt an Wasser zeigt. Die Folge davon ist, daß wenn die Dämpfe des ersten Salpetersäurehydrats in feuchte Luft gelangen und sich mit einer neuen Quantität Wasser verbunden haben, die stärker gewässerte Säure nicht mehr völlig im Zustande unsichtbarer

Dämpfe in der Luft verbleiben kann, und sich ein bemerklicher Theil derselben in Nebelgestalt niederschlägt.

Das zweite Hydrat $NO^5 + 4HO$ ist viel beständiger als das erste; es zersetzt sich nicht unter dem blosen Einflusse des Lichts, eben so wenig wie durch wiederholte Destillation. Wenn man dasselbe mit einem ungefähr gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure destillirt, so kann man ihm $^3/_4$ seines Wassers entziehen und es gelangt alsdann das erste Hydrat $NO^5 + HO$ zur Destillation. Es ist zweckmäßig, hierbei nicht einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure anzuwenden, denn dies würde die Zersetzung eines beträchtlichen Theils von Salpetersäure zur Folge haben.

§. 126. Die Salpetersäure wird durch eine große Zahl von Substanzen leicht zersetzt, denen sie einen Theil ihres Sauerstoffs abtritt. Die Kohle, so wie der Schwefel, zersetzen sie in der Siedehitze; viele Metalle zersetzen sie bei gewöhnlicher Temperatur. Sie ist ein energisches Oxydationsmittel, welches man täglich in den Laboratorien anwendet.

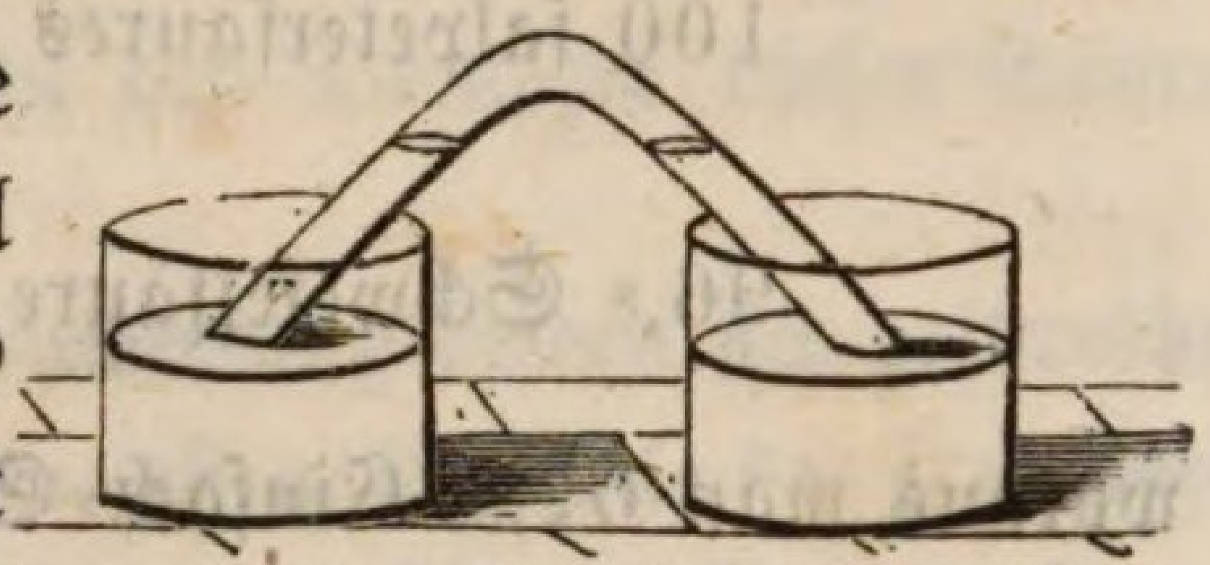
Da die Salpetersäure, wenn sie sich auf dem höchsten Concentrationspunkte befindet, viel weniger beständig ist, als die verdünnte Säure, so steht zu erwarten, daß sie viel energischere Oxydationskraft zeigt. Dies ist auch in der That für die Mehrzahl der Substanzen wahr: so werden z. B. der Schwefel, der Phosphor, der Kohlenstoff viel lebhafter durch das erste Hydrat $NO^5 + HO$ angegriffen, als durch die verdünnteren Säuren. Das Gegentheil jedoch findet bei mehreren Metallen statt, z. B. beim Eisen, beim Zinn, welche lebhafter durch etwas verdünnte Salpetersäure angegriffen werden, während die höchst concentrirte Säure keine merkliche Einwirkung äußert; allein wenn man eine gewisse Menge Wasser hinzufügt, so wird der Angriff sehr lebhaft.

Die Salpetersäure zerstört die meisten animalischen Substanzen; sie färbt die Haut gelb; die Wolle nimmt ebenfalls eine gelbe Färbung an, wenn man sie in Berührung mit der Säure bringt. Diese Eigenschaft ist in der Färberei benutzt worden.

§. 127. Der Stickstoff und der Sauerstoff können sich unter dem Einflusse des elektrischen Funken vereinigen und erzeugen hierbei

Salpetersäure; es muß jedoch Wasser gegenwärtig sein, oder besser Wasser und zugleich eine starke Base. Um dies zu zeigen, stellt man ein Uförmig gebogenes Rohr (Fig. 63) mit Quecksilber gefüllt so auf, daß seine beiden Enden in zwei verschiedene mit Quecksilber gefüllte Gefäße tauchen. Man läßt in den oberen Theil der Röhre eine gewisse Menge Luft und ein wenig Kalilösung treten, und setzt hierauf das Quecksilber des einen Gefäßes mit der Scheibe einer Elektrisirmaschine in Verbindung, welche man fortwährend in Bewegung erhält, während das Quecksilber im andern Gefäß mittelst einer kleinen Eisenkette mit dem Boden in Berührung gebracht wird. Man läßt also durch die Luft im Rohre eine Reihe elektrischer Funken schlagen, welche die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe verursachen. Nachdem eine große Zahl von Funken übergeschlagen sind, enthält die alkalische Lösung eine gewisse Menge salpetersaures Kali.

Fig. 63.



§. 128. Wir haben gesagt, daß die Salpetersäure durch Destillation aus dem Salpeter mit Schwefelsäure gewonnen werde. Es treten bei dieser Bereitung verschiedene Umstände auf, bei deren Betrachtung wir einige Augenblicke stehen bleiben wollen.

Das Kali bildet mit der Schwefelsäure zwei Verbindungen: die eine davon ist neutral, die andere sauer. Letztere enthält zweimal mehr Schwefelsäure als die erstere. Die neutrale Verbindung ist wasserfrei und ihr gehört demnach die Formel $KO.SO^3$; die saure Verbindung enthält im Gegentheil eine gewisse Quantität Wasser, welches sie nicht unter einer Temperatur unter 200^0 verliert; ihre Formel ist $KO.\,2SO^3 + HO$, welche man auch $\begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$ schreiben kann; man betrachtet sie im letzteren Falle als ein Doppelsalz, welches aus neutralem schwefelsauren Kali $KO.SO^3$ und aus schwefelsaurem Wasser $HO.SO^3$ besteht.

Wenn man zu einem Aequivalent Salpeter $KO.NO^5$ zwei Aequivalent einfach Schwefelsäurehydrat $2(SO^3 + HO)$ bringt, so kann sich $\begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$ und $NO^5 + HO$ oder $HO.NO^5$ bilden, d. h. zweifach schwefelsaures Kali und einfach Salpetersäurehydrat; dieses ist in

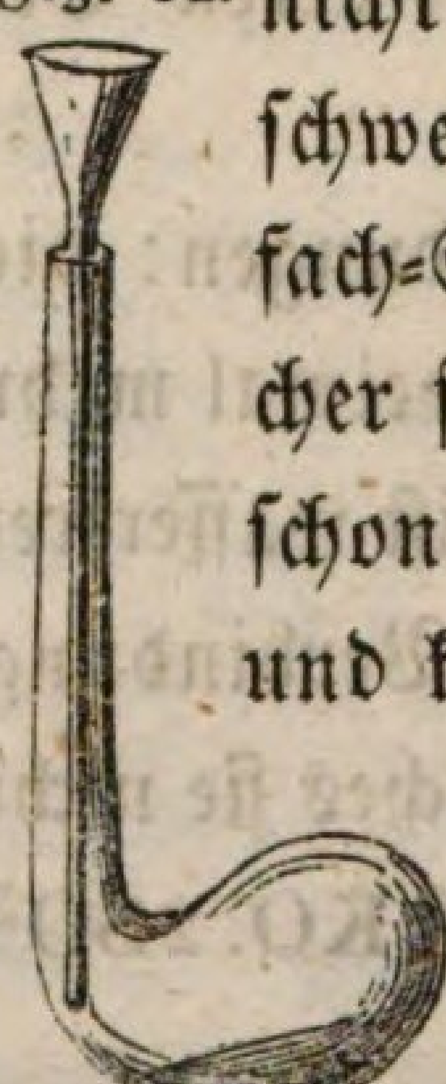
der That der Fall und es wird hinreichen, das Ganze zu destilliren, um diese Säure isolirt zu erhalten. Die vortheilhaftesten Verhältnisse für das Gelingen dieser Arbeit sind folgende:

100 salpetersaures Kali .	41,61 Kali
	53,39 Salpetersäure
96,8 Schwefelsäure	97,1 Schwefelsäure
	17,7 Wasser

woraus man 62,29 Einfach-Salpetersäurehydrat erhält.

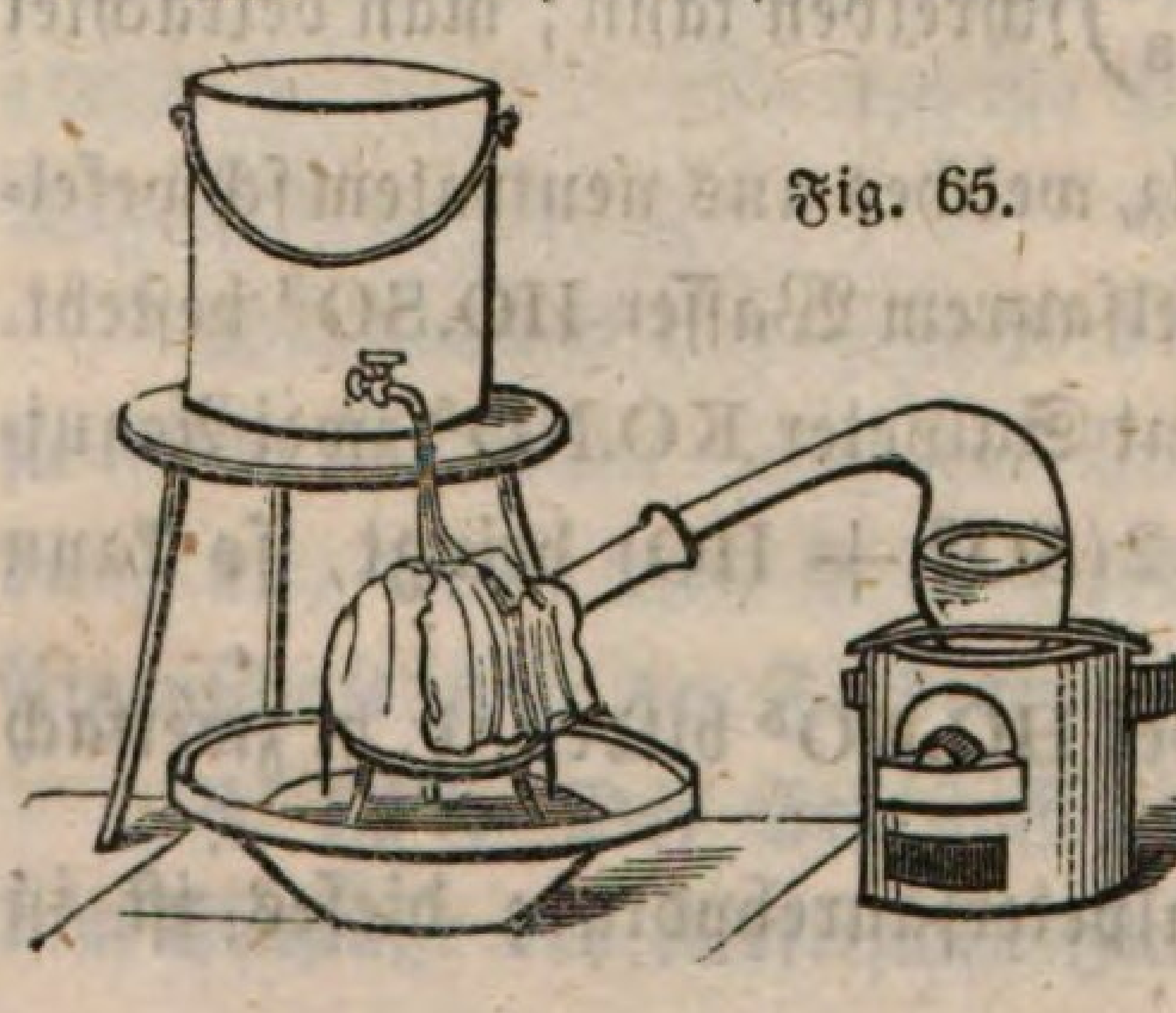
Fügt man jedoch nur ein Aequivalent concentrirter Schwefelsäure, $HO.SO^3$ zu einem Aequivalent salpetersauren Kali $KO.NO^5$ hinzu, so wird der Vorgang viel verwickelter; es zersetzt sich alsdann nur $1/2$ Aequivalent salpetersaures Kali und gibt $1/2$ Aequivalent einfach Salpetersäurehydrat, $1/2\,(NO^5 + HO)$, welches destillirt und es bleibt in der Retorte ein halbes Aequivalent schwefelsaures Kali, $1/2 \begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$ und $1/2$ Aequivalent unzersetztes salpetersaures Kali, $1/2\,(KO.NO^5)$. Wenn man die Temperatur erhöht, so findet eine Einwirkung zwischen dem sauren schwefelsauren Kali und zwischen dem nicht zersetzten salpetersauren Kali statt; es bildet sich neutrales schwefelsaures Kali und es wird folglich $1/2$ Aequivalent Einfach-Salpetersäurehydrat frei; allein die Temperatur, bei welcher sich das Einfach-Salpetersäurehydrat erzeugt, reicht auch schon hin, um es zu zersetzen; man erhält blos gelbrothe Dämpfe und keine Salpetersäure.

Fig. 64.



In den Laboratorien bereitet man die rauchende Salpetersäure, indem man in eine Glasretorte gleiche Theile salpetersaures Kali und concentrirte Schwefelsäure bringt; man muß die Säure durch einen Trichter mit sehr langem Rohr (Fig. 64) eingießen, damit sie nicht an den Wänden des Retortenhalses herabläuft, in welchem Falle sich während der Destillation geringe Mengen von Schwefelsäure mit der Salpetersäure vermengen würden.

Fig. 65.



Man läßt den Hals der Retorte (Fig. 65) in einen Kolben münden, welchen man durch einen ununterbrochenen Strom von kaltem Wasser abkühlt. Es darf kein Kork bei der Zusammensetzung des Apparates angewendet werden, denn die concentrirte Salpetersäure greift denselben stark an; er kann sich sogar in den Dämpfen dieser Säure entzünden.

In den ersten Momenten der Einwirkung bilden sich gelbrothe Dämpfe, welche von der Zersetzung der ersten Antheile der frei werdenden Salpetersäure herrühren. Diese ersten Theile Salpetersäure kommen nothwendigerweise mit einer großen Menge concentrirter Schwefelsäure in Berührung, welche noch nicht auf den Salpeter eingewirkt hat; sie müssen sich also in Sauerstoffgas und salpetrige Dämpfe zersetzen. Wenn man auf eine zweckmäßige Weise erhitzt, so destillirt der größte Theil der Salpetersäure unverändert über. Die Beendigung der Operation wird durch häufige gelbrothe Dämpfe angezeigt, welche die Retorte erfüllen; man muß alsdann mit der Destillation anhalten und das in der Vorlage concentrirte Product wegnehmen. Dieses neue Auftreten von salpetrigen Dämpfen ist leicht zu erklären: beinahe die ganze Masse des salpetersauren Kalis ist bereits zersetzt und damit die Schwefelsäure auf die letzten Theile des Salzes einwirken könne, ist es nöthig, daß die Masse in der Retorte einen gewissen Grad von Flüssigkeit habe, welchen man nur durch größere Temperaturerhöhung erzeugen kann; eine Temperatur, welche in allen Fällen hinreicht, um die letzten Antheile der Salpetersäure, welche frei werden, zu zersetzen.

Die destillirte Säure ist nicht vollkommen rein, sie ist durch aufgelöste salpetrige Säure gelb gefärbt; auf gleiche Weise kann sie etwas Schwefelsäure enthalten, welche bei der Destillation mit übergerissen wurde. Um sie zu reinigen, muß man sie mit einer kleinen Menge sehr fein gepulvertem salpetersaurem Bleioxyd schütteln und sie von Neuem in einer Retorte destilliren; man sammelt die ersten Antheile der übergegangenen Säure, welche salpetrige Säure enthalten, für sich; hierauf wechselt man die Vorlage, um die reine Salpetersäure aufzusammeln. Es ist gut, die Operation zu unterbrechen, ehe alle Flüssigkeit überdestillirt ist, denn die letzten Antheile können wieder

etwas salpetrige Säure enthalten, die dadurch entsteht, daß die Wandungen der Retorte, welche nicht von der Flüssigkeit genetzt werden, sich bis zu einer Temperatur erhitzen, welche die Zersetzung der Salpetersäure herbeiführt.

In den Fabriken ersetzt man die Glasretorten durch gußeiserne Cylinder.

§. 129. Die Salpetersäure des Handels ist für die meisten Anwendungen im Laboratorium hinlänglich rein, man bedarf jedoch bisweilen z. B. für analytische Untersuchungen einer ganz reinen Salpetersäure. Da die Salpetersäure des Handels gewöhnlich etwas Chlor und Schwefelsäure enthält, so ist zu ihrer Reinigung hinreichend, wenn man dieselbe mit einer geringen Menge einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schüttelt, ehe man dieselbe in einer Glasretorte destillirt. Der Apparat, dessen man sich zu dieser Destillation bedient, ist dem ganz gleich, welchen wir bei der Bereitung der Salpetersäure beschrieben haben (Fig. 65).

§. 130. Man bestimmt die Zusammensetzung der wasserfreien Salpetersäure durch die Analyse eines wasserfreien, salpetersauren Salzes, z. B. salpetersauren Bleioxyds.

Man findet, daß 100 Theile Salpetersäure enthalten:

Stickstoff	25,93
Sauerstoff	74,07
	100,00,

oder dem Volum nach:

1 Volum	Stickstoff wiegt	0,9713
$2\frac{1}{2}$ „	Sauerstoff	2,7640
	dieses gibt	3,7353.

In der That, setzt man folgende Proportionen an:

$3{,}7353$ Salpetersäure : $0{,}9713$ Stickstoff $=$ 100 Salpetersäure : x,

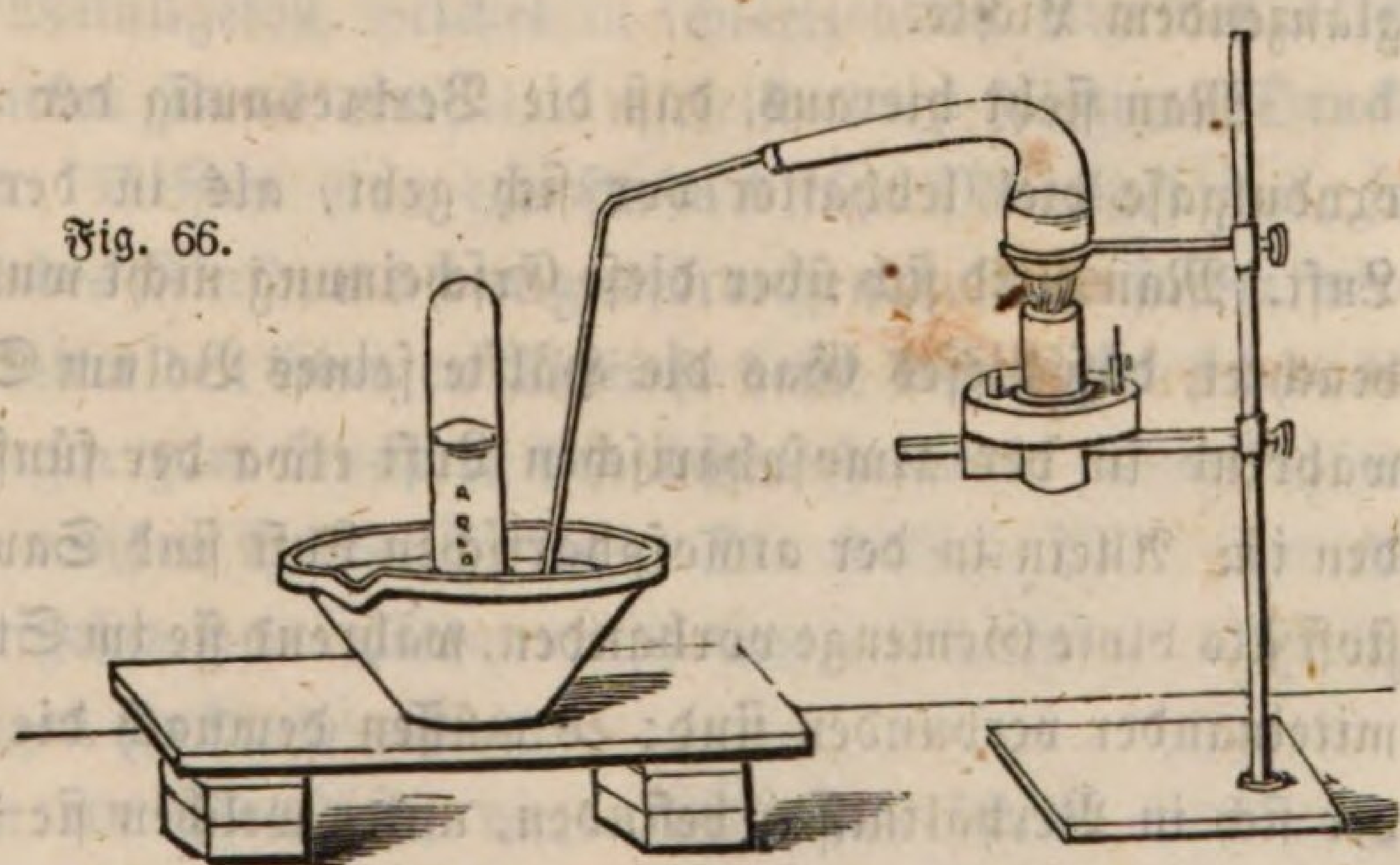
so erhält man $x = 25{,}99$, was mit der im Versuche in 100 Theilen Salpetersäure gefundenen Menge Stickstoff sehr nahe zusammenfällt.

Stickstoffoxydul NO.

§. 131. Wenn man ein Metall den Einwirkungen der Salpetersäure aussetzt, so entwickelt sich entweder Stickstoffoxydul oder Stickoxyd, je nach der Natur des Metalls. Das Zink löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Entwickelung eines Gemenge von Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd; allein läßt man das Gasgemenge einige Zeit lang mit feuchter Zink- oder Eisenfeile in Berührung, so zersetzt sich das Stickoxydgas und verwandelt sich in Stickoxydul, indem es seinen Sauerstoff zum Theil an das Metall abgibt.

Wir haben ein viel bequemeres Mittel zur Darstellung des Stickoxyduls. Man erhitzt salpetersaures Ammoniak in einer kleinen Glasretorte, welche mit einem gebogenen Gasleitungsrohre versehen ist; das Salz schmilzt anfänglich, ehe es ins Kochen kommt und eine große Menge Gas entwickelt, welches man sowohl über Quecksilber als über Wasser auffsammeln kann (Fig. 66); gleichzeitig verdichtet sich Wasser an den Wandungen der Retorte. Man erhitzt letztere mit einigen Kohlen oder mit einer Spirituslampe, deren Flamme man so regelt, daß die Gasentwickelung nicht zu heftig vor sich geht.

Fig. 66.



Das salpetersaure Ammoniak verschwindet nach und nach vollständig, indem es in Wasser und Stickoxydul zerfällt. Das salpetersaure Ammoniak hat die Formel $NO^3HO.NO^5$; durch die Hitze zersetzt sie sich in 2 Aequivalent Stickoxydul, 2NO und in 4 Aequivalent Wasser, 4HO. Man hat in der That:

$$NH^3HO.NO^5 = 2NO + 4HO.$$

§. 132. Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas und zeigt weder Geruch noch Geschmack; seine Dichtigkeit ist 1,527. Es wird

unter einem Drucke von ungefähr 30 Atmosphären bei 0° flüssig. Eine Kälte von 100° führt es in den festen Zustand über.

Das Stickstoffoxydul verändert sich nicht, wenn man es mit der Luft in Berührung läßt.

Eine glühende Kohle fährt fort, in diesem Gase zu brennen und zwar in einem eben so lebhaften Glanze, als in reinem Sauerstoffgas. Ein Span, welcher noch einige glühende Punkte zeigt, entflammt von Neuem, wenn man ihn in Stickstoffoxydul taucht und brennt darin mit hellglänzender Flamme fort. Diese Eigenschaft, welche wir als ein charakteristisches Kennzeichen des Sauerstoffs beschrieben haben, läßt doch letzteres Gas mit dem Stickstoffoxydul verwechseln.

Schwefel verlöscht, wenn er schwach brennend in ein Gefäß voll Stickstoffoxydulgas getaucht wird; ist er jedoch bereits auf einer größeren Oberfläche in Brand, so wird in genanntem Gase seine Verbrennung sehr lebhaft.

Der Phosphor brennt im Stickstoffoxydulgase mit weißem, sehr glänzendem Lichte.

Man sieht hieraus, daß die Verbrennung der Körper im Stickoxydulgase viel lebhafter vor sich geht, als in der atmosphärischen Luft. Man wird sich über diese Erscheinung nicht wundern, wenn man beachtet, daß dieses Gas die Hälfte seines Volum Sauerstoff enthält, während in der atmosphärischen Luft etwa der fünfte Theil vorhanden ist. Allein in der atmosphärischen Luft sind Sauerstoff und Stickstoff als blose Gemenge vorhanden, während sie im Stickoxydul chemisch miteinander verbunden sind; es müssen demnach die brennbaren Körper sich in Verhältnissen befinden, unter welchen sie diese Verbindung zu zersetzen im Stande sind; im Allgemeinen also muß der brennbare Körper, damit er im Stickstoffoxydulgase fortbrenne, vorher stärker erhitzt werden.

Wir haben gesehen, daß die atmosphärische Luft die Respiration der lebenden Wesen nur durch ihren Gehalt an Sauerstoff zu erhalten vermag. Die wesentlichen Functionen des Athmungsprozesses sind in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul nicht gestört, denn gewisse Thiere können mehrere Stunden lang in diesem Gase leben. Die Verbrennung, in welcher die Respiration besteht, ist also energisch genug, um

das Stickoxydul zu zersetzen. Jedoch verursacht ein längerer Aufenthalt in diesem Gase im Lebenshaushalte Störungen, welche bedeutend genug sind, um den Tod herbeiführen zu können.

Das Stickoxydulgas erzeugt bei Menschen eine Art von Trunkenheit, welche von angenehmen Empfindungen begleitet sein soll. Diese Eigenschaft wurde in der ersten Zeit nach der Entdeckung dieses Gases erkannt und in Folge davon hat das Stickoxydulgas den Namen Lustgas erhalten. Es ist wichtig, daß man bei Anstellung des Versuchs vollkommen reines Oxydul anwendet, denn es enthält bisweilen etwas Chlor, welches die Respirationsorgane bedeutend angreift. Dieses Chlor kommt daher, daß das salpetersaure Ammoniak bisweilen geringe Mengen chlorwasserstoffsaures Ammoniak enthält.

Wir haben bemerkt, daß das Stickstoffoxydulgas unter einem Drucke von 30 Atmosphären bei 0° flüssig wird. Man kann eine beträchtliche Menge flüssiges Stickstoffoxydul darstellen, wenn man das Gas in ein Metallgefäß, welches in schmelzendem Eise befindlich ist und einen starken Druck aushält, mittelst einer kräftigen Druckpumpe verdichtet. Oeffnet man den Hahn dieses Metallgefäßes, so nimmt ein Theil des Fluidums den gasförmigen Zustand sofort wieder an, allein erkältet den übrigen Theil so sehr, daß dieser sich nicht verflüchtigt, und gar zum Theil in den festen Zustand übergeht, in welchem es einen weißen Schnee bildet. Der flüssige Theil kann in einem Rohre aufgesammelt werden und sich darin länger als ½ Stunde im flüssigen Zustande erhalten.

Wenn man ein Metall in diese Flüssigkeit taucht, so erzeugt dasselbe ein Zischen, das demjenigen ähnlich ist, welches eine in Wasser getauchte rothglühende Eisenstange hervorbringt. Das Quecksilber bewirkt denselben Effect und gefriert sofort zu einer Metallmasse, welche in ihren physikalischen Eigenschaften dem Silber sehr ähnlich ist. Das Kalium, durch welches das Stickstoffoxydulgas leicht unter dem Einfluß der Wärme zersetzt wird, verändert sich in Berührung mit dem flüssigen Stickstoffoxydul nicht. Die Kohle, der Schwefel, der Phosphor, das Jod sind in demselben Falle. Das flüssige Stickstoffoxydul zeigt unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre

eine sehr niedrige Temperatur, welche man zu — 78° anschlägt. Die Temperatur sinkt noch weit tiefer herab, wenn man die Flüssigkeit unter den Recipienten der Luftpumpe bringt und schnell auspumpt; ein Theil erstarrt dann zu weißem Schnee. Wenn man in das unter der Luftpumpe verdampfende Fluidum eine kleine, vor der Glasbläserlampe zugeschmolzene und ebenfalls ein wenig flüssiges Stickstoffoxydul enthaltende Glasröhre bringt, so gefriert letzteres in derselben und bildet eine vollkommen durchsichtige feste Masse.

§. **133.** Die Analyse des Stickstoffoxyduls läßt sich leicht auf folgende Weise ausführen:

Man mißt ein gewisses Volum des Gases in einen über Quecksilber befindlichen graduirten Cylinder ab und läßt dasselbe in ein horizontal umgebogenes Rohr treten, dessen Form aus Fig. 67 ersichtlich ist.

Fig. 67.



Hierauf bringt man ein Stückchen Kalium, welches am Ende eines Eisendrahtes befestigt ist, in den umgebogenen Theil der Röhre und erhitzt dasselbe mit einer Spirituslampe. Es findet ein lebhaftes Weißglühen statt; das Kalium zersetzt das Stickstoffoxydul und bemächtigt sich seines Sauerstoffs, wobei Stickstoff frei wird. Im Momente der Zersetzung muß man die Glocke mit der Hand festhalten, denn sie könnte aus der Wanne geschleudert werden. Ist die umgebogene Glasröhre hinlänglich erkaltet, so bringt man das Gas in den graduirten Cylinder zurück und bemerkt hier, daß das Volum durch die Zersetzung keine Veränderung erlitten hat. Man schließt daraus, daß das Stickstoffoxydul genau sein gleiches Volum Stickstoffgas enthält.

Wenn man von dem Gewichte eines Volums Stickoxydul, oder von der Dichtigkeit dieses Gases . . . . = 1,527
das Gewicht eines Volum Stickstoff oder dessen Dichtigkeit = 0,972
abzieht, so bleibt 0,555
übrig, was sehr nahe übereinstimmt mit $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$, d. h. mit der halben Dichtigkeit des Sauerstoffgases.

1 Volum Stickstoffoxydulgas enthält also:

1 Volum	Stickstoff	0,972
1/2 „	Sauerstoff . . .	0,552
		1,524

Setzt man nun diese Porportion an:

$$1{,}524 : 0{,}972 = 100 : x,$$

so erhält man für x, d. h. für die Gewichtsmenge Stickstoff, die in 100 Gewichtstheilen Stickoxydul enthalten ist, die Zahl 63,77.

Man hat also:

Stickstoff	63,77
Sauerstoff	36,23
	100,00.

Man kann bei diesem Versuche das Kalium durch Schwefelbarium ersetzen, welches sich hierbei durch Vereinigung des Sauerstoffes aus dem Stickstoffoxydul in schwefelsauren Baryt umwandelt.

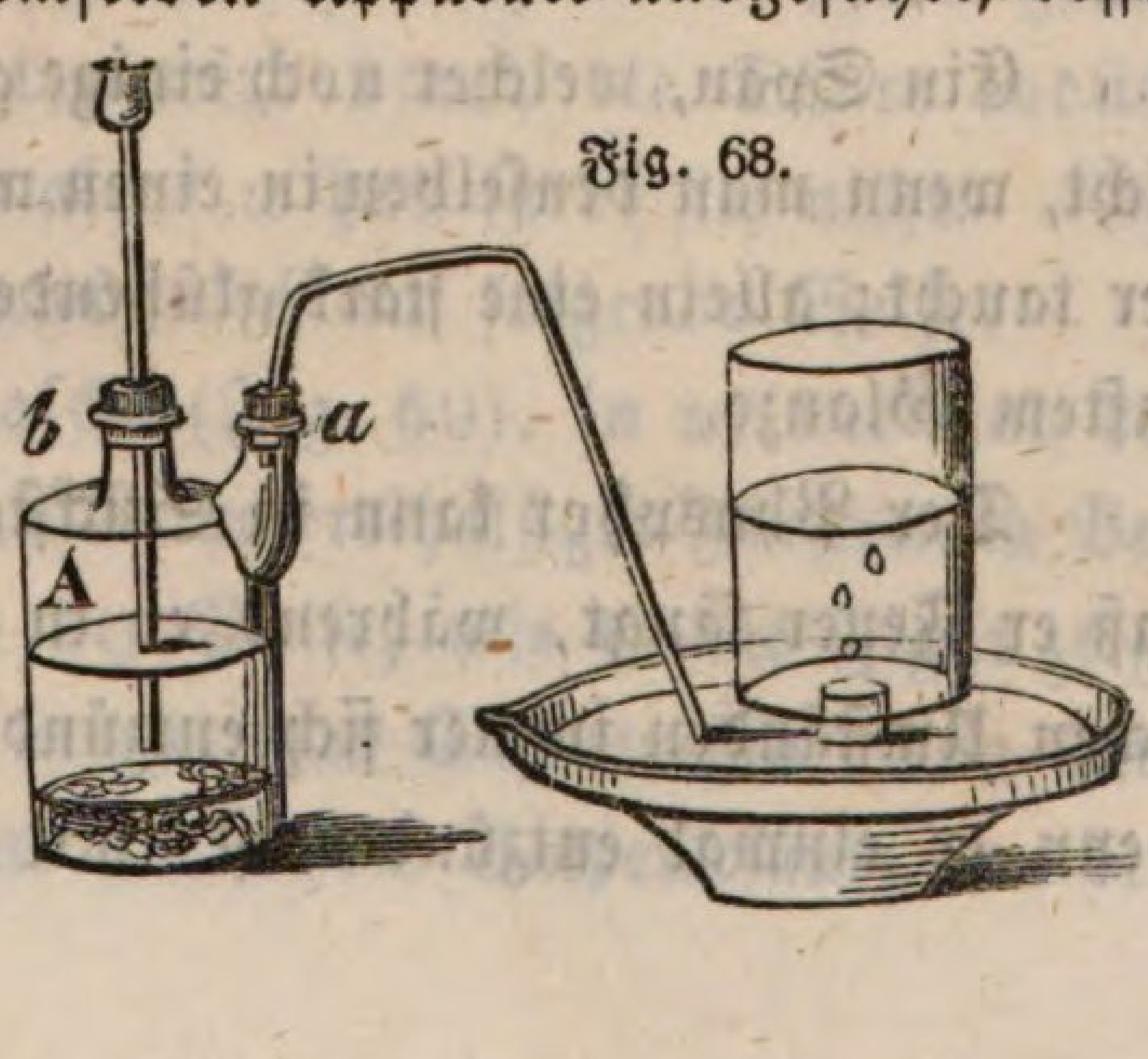
Die Analyse des Stickstoffoxyduls kann ebenfalls mit Hülfe des Wasserstoffgases im Eudiometer ausgeführt werden.

Stickstoffoxyd NO^2.

§. 134. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen der Metalle in entsprechend verdünnter Salpetersäure, und nimmt gewöhnlich zu diesem Zwecke Kupfer oder Quecksilber. Das Kupfer gibt reines Stickstoffoxyd, vorausgesetzt, daß man die Temperatur verhindert, sich während der Einwirkung wesentlich zu erhöhen, und man hinreichend verdünnte Säure anwendet.

Die Operation wird in demselben Apparate ausgeführt, dessen man sich zur Darstellung des Wasserstoffgases bedient. Man bringt Kupferspäne in eine zweihalsige Flasche *A* (Fig. 68) und bedeckt sie mit einer hinreichenden Menge Wasser. In die eine Halsöffnung *a* der Flasche paßt ein Gasleitungs-

Fig. 68.



rohr und in die andere *b* eine grade Trichterröhre, welche als Sicherheitsröhre dient; man gießt durch dieselbe nach und nach und in kleinen Quantitäten die Salpetersäure ein. Das entwickelte Gas kann man über Quecksilber oder über Wasser auffangen. Das Wasser löst $1/_{20}$ seines Volums.

Man erhält sehr reines Stickstoffoxyd, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kali $KO.NO^5$, mit einer Lösung von Eisenchlorür $FeCl$, in einem Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure behandelt.

$$6FeCl + KO.NO^5 + 4HCl = NO^2 + 3(Fe^2Cl^3) + KCl + 4HO.$$

Um den Versuch anzustellen, nimmt man zwei gleiche Volumen Chlorwasserstoffsäure; die eine Menge der Säure erhitzt man mit Eisenfeilspänen, um sich Eisenchlorür zu erzeugen, welches man hernach mit der andern, unterdeß bei Seite gesetzten Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Mit diesem Gemisch behandelt man das salpetersaure Kali.

§. 135. Das Stickstoffoxyd ist ein farbloses Gas, welches bisher durch den stärksten Druck, welchen wir hervorzubringen im Stande sind, nicht hat flüssig erhalten werden können. Seine Dichtigkeit ist 1,039. Es gibt sofort röthlichgelbe Dämpfe, wenn es mit der Luft gemischt wird, in welchem Falle es Sauerstoff absorbirt und sich in Untersalpetersäure verwandelt. Diese Dämpfe reagiren stark sauer.

Das Stickstoffoxyd zeigt an und für sich keine saure Reaction; man zeigt dies leicht durch den folgenden Versuch: es wird Stickstoffoxyd in einen Cylinder über Quecksilber aufgesammelt und etwas Lackmustinctur hinzugefügt, welches seine blaue Farbe behält. Läßt man jedoch einige Blasen Sauerstoff hineintreten, so röthet sich diese Tinctur sofort.

Ein Span, welcher noch einige glühende Punkte zeigt, entflammt nicht, wenn man denselben in einen mit Stickstoffoxyd gefüllten Cylinder taucht; allein eine stark glühende Kohle verbrennt darin mit lebhaftem Glanze.

Der Phosphor kann in Stickstoffoxyd geschmolzen werden, ohne daß er Feuer fängt, während er in atmosphärischer Luft unter ähnlichen Umständen immer sich entzündet. Allein der Phosphor fährt, wenn er einmal entzündet ist, mit einem viel lebhaftern Lichte zu

brennen fort, als in der Luft. Dieses ist mit demjenigen zu vergleichen, mit welchem die Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff begleitet ist.

Brennender Schwefel verlöscht im Stickstoffoxydgase, es verhält sich das Stickstoffoxyd demnach wie ein Körper, der die Verbrennung weniger leicht unterhält, als Stickoxydul und doch enthält dieses auf dieselbe Menge Stickstoff noch einmal so viel Sauerstoff. Hieraus geht hervor, daß der Stickstoff und der Sauerstoff sich inniger mit einander im Stickoxyd verbunden haben, als im Stickoxydul, weil ersteres stärkere Verwandtschaftsäußerungen zu seiner Zersetzung erfordert.

Das Stickstoffoxyd wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welcher hierbei eine sehr dunkelbraune Farbe annimmt, in einem hohen Grade absorbirt. Diese Reaction läßt sich zur Trennung des Stickoxyduls vom Stickoxyde anwenden.

Das Stickstoffoxyd löst sich in beträchtlicher Menge in concentrirter Salpetersäure auf, wobei jedoch eine gegenseitige Zersetzung stattfindet; das Stickoxyd entzieht der Säure einen Theil ihres Sauerstoffs, und beide Substanzen gehen in Untersalpetersäure über. Die Flüssigkeit nimmt, im Verhältniß als sich eine größere Menge Untersalpetersäure bildet, eine braune Farbe an, welche dunkel und dunkler wird. Wenn die Salpetersäure mehr in Wasser verdünnt ist, so ist sie beständiger und es zersetzt sich eine geringere Quantität. Sehr stark verdünnte Salpetersäure endlich zersetzt das Stickoxyd nicht.

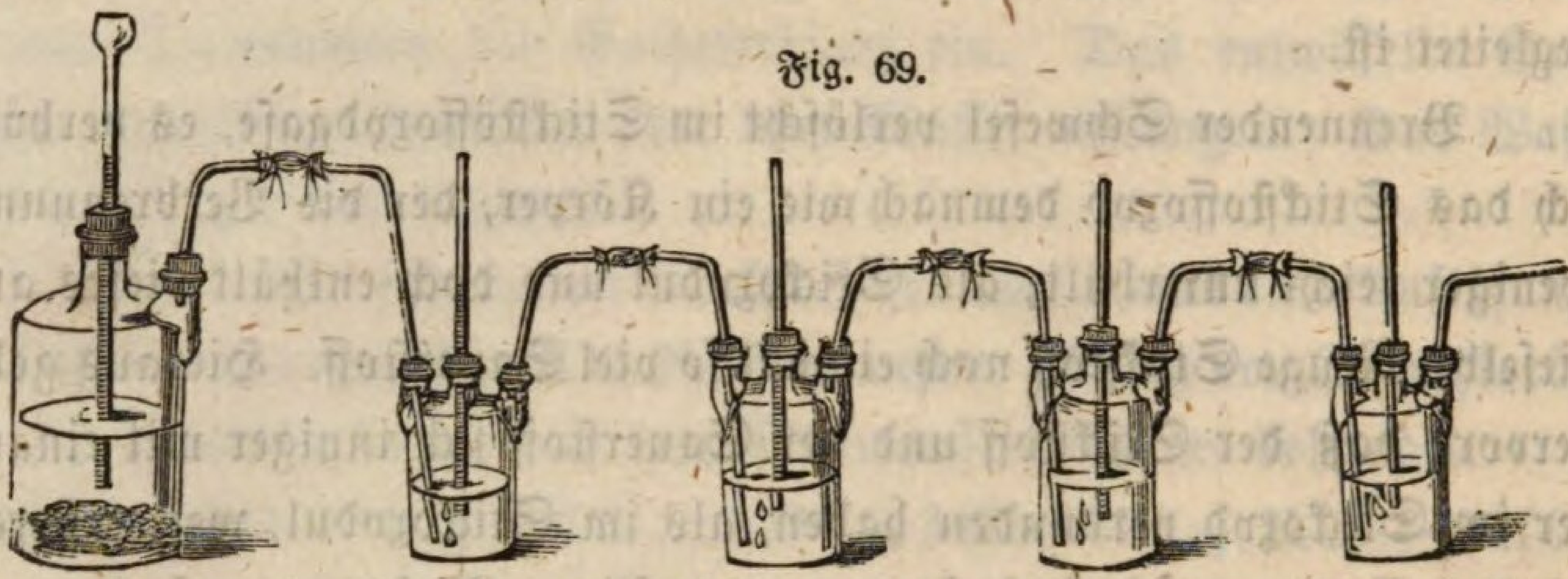
Diese Auflösungen der Untersalpetersäure in mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure zeigt sehr verschiedene Farben. Mit Einfach-Salpetersäurehydrat gibt das Stickoxyd eine braune Farbe. Hat die Säure eine Dichtigkeit von 1,35, so erscheint die Farbe grün; die von einer Dichtigkeit von 1,25 wird blau; die Säure endlich, welche eine geringere Dichtigkeit als 1,15 hat, färbt sich nicht.

Man macht den Versuch gewöhnlich auf folgende Weise:

Eine große zweihalsige Flasche (Fig. 69), in welcher man das Stickstoffoxyd darstellt, ist mit einer Reihe dreihalsiger Flaschen in Verbindung gebracht, und zwar in der Weise, wie es die Figur zeigt. In die beiden ersteren Flaschen bringt man Salpetersäure von stärkster Concentration; in die dritte schwächere Salpetersäure von dem

Gewichte 1,45; in die vierte Salpetersäure von 1,35; in die fünfte von 1,25, in die sechste endlich von 1,10 spezifischem Gewichte.

Fig. 69.



Die erste Flasche färbt sich zuerst braun; allein da das Stickoxyd fortwährend Wasser mit sich führt, welches sich in der ersten Flasche verdichtet, so verändert die in dieser enthaltene Säure nach und nach ihre Farbe. Die zweite Flasche nimmt eine braune Farbe an, die dritte eine gelbe, die vierte eine grüne, die fünfte eine blaue, während die sechste ungefärbt bleibt.

§. 136. Die Analyse des Stickoxyds wird mittelst Kalium auf gleiche Weise wie beim Stickoxydul in einem horizontal umgebogenen Glasrohre ausgeführt. Nach der Zersetzung findet man, daß sich das Volum des Gases auf die Hälfte reducirt hat: also enthält 1 Volum Stickoxyd $^1/_2$ Volum Stickstoff.

Zieht man von der Dichtigkeit des Stickoxyds . . . . = 1,039
die halbe Dichtigkeit des Stickgases $\frac{0,972}{2}$ ab . . . . = 0,486
so bleibt 0,553

was fast genau die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases $\frac{1,1056}{2}$ ist.

1 Volum Stickoxydgas enthält also:

$^1/_2$ Volum	Stickstoff . . .	0,486
$^1/_2$ "	Sauerstoff . .	0,552
		1,038

ohne Verdichtung; nach dem Gewichte ist seine Zusammensetzung

Stickstoff	46,66
Sauerstoff	53,34
	100,00.

Die Analyse dieses Gases kann ebenfalls mittelst Wasserstoffgas im Eudiometer ausgeführt werden.

Salpetrige Säure NO^3.

§. 137. Die salpetrige Säure im reinen Zustande zu erhalten, ist ziemlich schwierig. Man stellt sie dar, wenn man durch ein Uförmiges, in einer Kältemischung abgekühltes Glasrohr einen Gasstrom leitet, der aus 4 Volum Stickoxydgas und 1 Volum Sauerstoffgas besteht, welche Gase man aus entsprechend geöffneten Gasometern zusammentreten läßt. Die Kältemischung muß aus zerstoßenem Eise und krystallisirtem Chlorcalcium gemacht werden, wodurch die Temperatur bis auf — 40° erniedrigt wird. Es verdichtet sich eine blaue Flüssigkeit in dem erkalteten Rohre. Wenn mehr Sauerstoff zugegen wäre, so würde sich Untersalpetersäure bilden, allein selbst wenn die Gase in dem angegebenen Verhältnisse zugegen sind, erzeugt sich immer ein beträchtlicher Theil von letzterer Verbindung.

Die salpetrige Säure bildet sich auch häufig, wenn Salpetersäure auf organische Materien, z. B. auf Stärke einwirkt; allein in diesem Falle erhält man sie immer mit viel Untersalpetersäure gemengt. Die salpetrige Säure läßt sich mit sehr kaltem Wasser mischen; allein sie zersetzt sich, sobald die Temperatur etwas höher wird; hierbei wird Stickoxydgas und Salpetersäure frei, welche letztere in Wasser aufgelöst bleibt.

Die salpetrige Säure kann leicht in Verbindung mit Basen erhalten werden. Wenn man vorsichtig salpetersaures Kali in einer schwer schmelzbaren Glasretorte erhitzt, bemerkt man, daß in der ersten Periode der Zersetzung sich nur Sauerstoffgas, und später erst bei einer höhern Temperatur ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff entwickelt. Während der ersten Periode der Zersetzung verändert sich das salpetersaure Kali $KO.NO^5$ in salpetrigsaures Kali $KO.NO^3$, so daß, wenn man die Zersetzung in dem Momente, wo das Gas, welches sich entwickelt, auch Stickstoff enthält, in ihrem Fortschreiten hindert, die zurückgebliebene Masse alsdann hauptsächlich aus salpetersaurem Kali besteht. Man behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher das salpetrigsaure Kali auflöst, und das unzersetzte salpetersaure Kali zurückläßt. Wenn man in die Auflösung von

salpetrigsaurem Kali eine Auflösung von salpetersaurem Kali bringt, so erhält man einen weißen Niederschlag von salpetrigsaurem Silberoxyd.

100 Theile salpetrige Säure enthalten:

Stickstoff	36,84
Sauerstoff . . .	63,16
	100,00

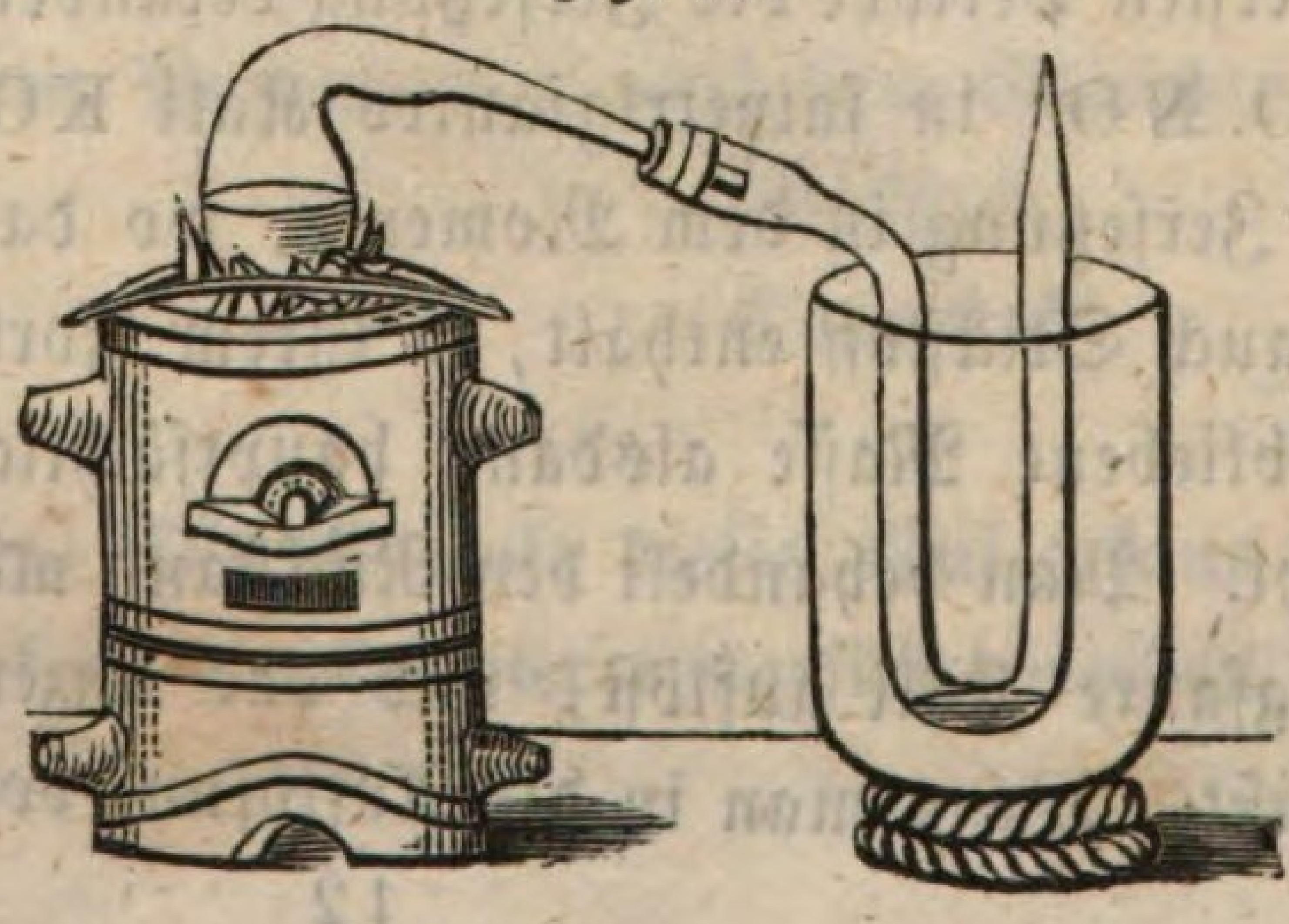
dies gibt 1	Volum	Stickstoff	0,9713
1 ½	„	Sauerstoff	1,6584
			2,6297

Untersalpetersäure NO^4.

§. 138. Wir haben oben gesehen (§. 128), daß bei der Darstellung der Salpetersäure sich zu Ende und zu Anfang der Operation reichlich gelbrothe Dämpfe zeigen. Dies findet vorzüglich statt, wenn man 1 Aequivalent concentrirte Schwefelsäure auf 1 Aequivalent salpetersaures Kali wirken läßt. Die Hälfte der Salpetersäure, welche hierbei sich erst in höherer Temperatur entwickelt, zersetzt sich in Untersalpetersäure und in Sauerstoff; die Untersalpetersäure löst sich in dem Einfach-Salpetersäurehydrat, welches ohne Veränderung überdestillirt. Es reicht hin, vorsichtig die unter solchen Umständen erhaltene Salpetersäure zu destilliren und die Vorlage gut abzukühlen, um eine beträchtliche Quantität der Untersalpetersäure abzuscheiden. Man erhält auch dieses Product in Form von gelblichrothen Dämpfen, wenn man Stickoxydgas mit einem Ueberschuß von Sauerstoff mengt.

Allein die beste Bereitungsart der Untersalpetersäure besteht darin, daß man in eine Retorte von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 70) oder von gewöhnlichem Glase, welches äußerlich mit einer Thonumkleidung versehen ist, gut getrocknetes und von seiner hygrometrischen Feuchtigkeit befreites salpetersaures Bleioxyd, welches bekanntlich kein

Fig. 70.



Wasser chemisch gebunden hält, einer höhern Temperatur aussetzt. Man bringt diese Retorte mit einem wohl abgekühlten Recipienten in Verbindung, in welchem sich die Untersalpetersäure verdichtet.

§. 139. Die Untersalpetersäure ist eine orangegelbe Flüssigkeit von 1,42 Dichtigkeit; sie kocht bei + 28° und gefriert bei — 13,5°. Ihr Dampf ist dunkelroth und hat eine Dichtigkeit von 1,72.

Die Untersalpetersäure ist keine besondere Säure, denn sie bildet in Verbindung mit Basen keine untersalpetersauren Salze, sondern man erhält in diesem Falle ein Gemenge von salpetersaurem mit salpetrigsaurem Salze; demnach ist es zweckmäßiger, diese Substanz als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure zu betrachten. Man hat in der That $2\,NO^4 = NO^5 + NO^3$; man kann die Untersalpetersäure auch als eine dem Einfach-Salpetersäurehydrat entsprechende Verbindung betrachten, in welcher letzteren die salpetrige Säure durch 1 Aequivalent Wasser ersetzt wird. Wir haben gesehen, daß das Wasser in der That die Untersalpetersäure zersetzt; es bildet sich salpetrige Säure und wäßrige Salpetersäure.

Die salpetrige Säure spielt die Rolle einer schwachen Base in Bezug auf mehrere starke Säuren. Sie verbindet sich mit der Schwefelsäure und gibt eine krystallisirte Verbindung $NO^3.\,2\,SO^3$, welche man auf folgende Weise erhält: man mischt in einer Glasröhre, von der das eine Ende zuvor in eine Spitze ausgezogen ist, flüssige schweflige Säure mit Untersalpetersäure und schließt diese Röhre vor der Glasbläserlampe. Nach Verlauf einiger Tage kann man diese Röhre wieder öffnen, beide Substanzen haben sich mit einander verbunden, und das feste Product kann bis auf 200° Grad erhitzt werden, in welcher Temperatur es schmilzt; wird es höher erhitzt, so destillirt es, ohne verändert zu werden. Bei diesem Versuche gibt die Untersalpetersäure NO^4 einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure SO^2 ab, welche sich in Schwefelsäure SO^3 umändert, während sich erstere selbst in salpetrige Säure NO^3 umändert; allein es verbindet sich blos die Hälfte dieser Säure mit der gebildeten Schwefelsäure und erzeugt die Verbindung $NO^3.\,2\,SO^3$, oder die andere

Hälfte der salpetrigen Säure bleibt flüssig zurück. Folgende Gleichung versinnlicht den Vorgang:

$$2\,SO^2 + 2\,NO^4 = NO^3.\,2\,SO^3 + NO^3.$$

Diese Verbindung löst sich, ohne verändert zu werden, in der concentrirten Schwefelsäure auf; allein einer Schwefelsäure, welche mehr Wasser enthält, entzieht sie Wasser, und verändert sich dadurch in ein Hydrat, das sich sehr häufig in Krystallen absetzt. Diese Krystalle bilden sich bisweilen, wie wir bald näher sehen werden, in den Schwefelsäure-Fabriken. In Berührung mit reinem Wasser oder mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt sich diese Verbindung und zerfällt hierbei in Schwefelsäure und salpetrige Säure.

Die Farbe der Untersalpetersäure wechselt sehr mit der Temperatur; bei einer Temperatur über 15° ist sie orangeroth; bei 0° erscheint sie gelb und bei — 10 wird sie beinahe farblos.

Die Untersalpetersäure zerfällt in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und in salpetrige Säure. Nun haben wir gesehen, daß sich die salpetrige Säure in verschiedenen Verhältnissen, je nach ihrem Concentrationsgrade, auflöst, und daß auf diese Weise sehr verschiedenfarbige Flüssigkeiten entstehen. Daraus ergibt sich, daß wenn man Untersalpetersäure durch Mischen mit einer geringen Menge Wasser zersetzt, Einfach-Salpetersäurehydrat $NO^5 + HO$ sich bildet, welche viel salpetrige Säure auflöst und der Flüssigkeit eine braune oder gelbe Farbe mittheilt. Wenn man das Verhältniß des Wassers vermehrt, so wird die Salpetersäure verdünnter und löst weniger salpetrige Säure auf; die Flüssigkeit erscheint alsdann mit grüner Farbe. Setzt man noch mehr Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit blau; steigert man endlich die Wassermenge noch mehr, so bleibt die Flüssigkeit ungefärbt. In allen diesen Fällen entwickelt sich eine größere oder geringere Menge von gelbrothen Dämpfen.

Die Untersalpetersäure enthält:

Stickstoff	30,43
Sauerstoff . . .	69,57
	100,00

oder nach Volumen:

½	Volum	Stickstoff	0,4856
1	„	Sauerstoff ...	1,1056
			1,5912.

Königswasser.

§. 140. Königswasser wird ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure genannt. Dieser Name stammt aus der Zeit der Alchemisten, welche denselben diesem Gemisch beilegten, weil es die Eigenschaft hat, das Gold aufzulösen, das sie als den König der Metalle betrachteten.

In den meisten Fällen, in welchen man Königswasser auf einen Körper einwirken läßt, kann man folgende Reaction zwischen der Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure annehmen:

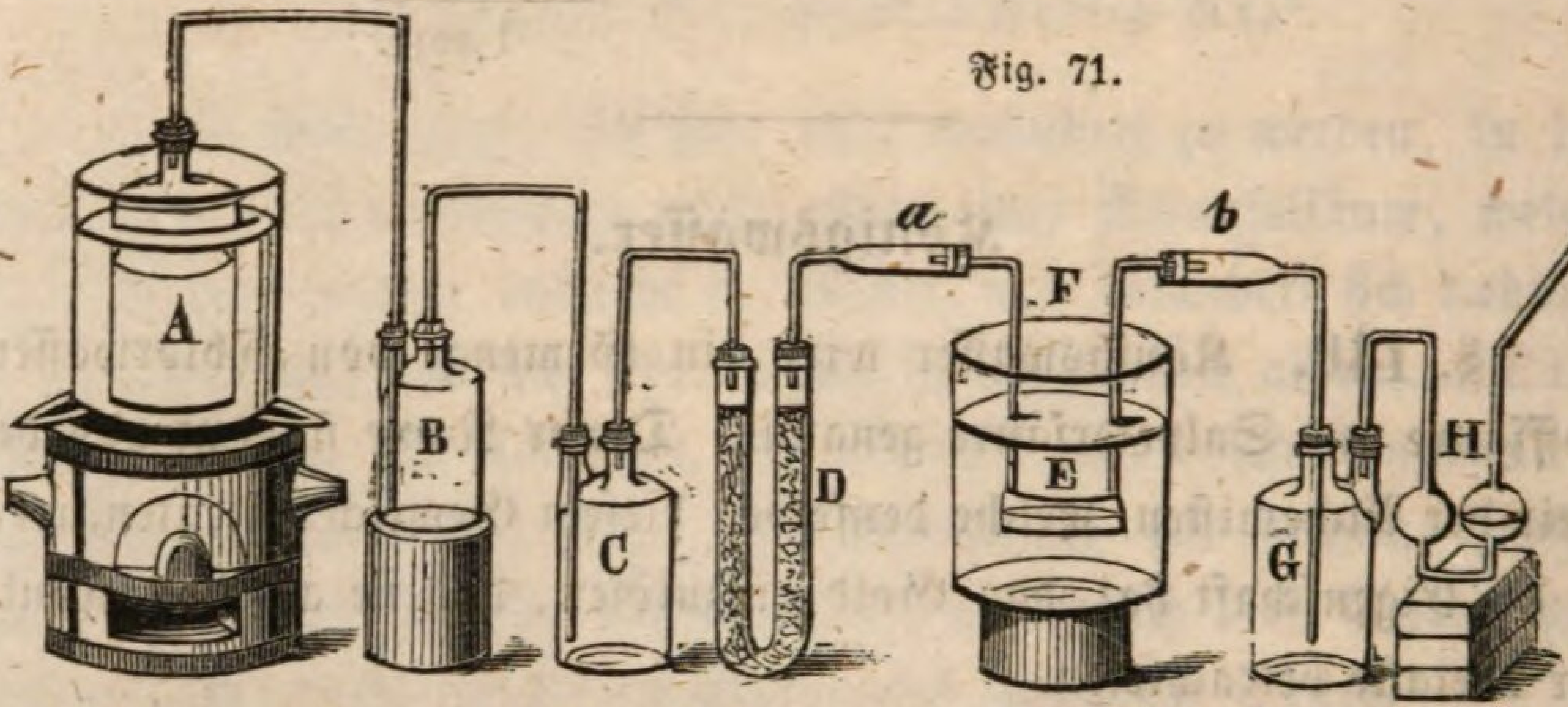
$$NO^5 + 2\,HCl = NO^3 + 2\,HO + 2\,Cl.$$

Das Königswasser kann also durch das Chlor, welches frei wird, oder als kräftiges Oxydationsmittel, durch die salpetrige Säure und durch das Chlor in Gegenwart von Wasser (§. 69) einwirken.

Wenn man Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure zusammenbringt und das Gemenge erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an; läßt man sie kochen, so entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch zugleich an den des Chlors und an den der salpetrigen Dämpfe erinnert. Dieses Gas besteht aus einem Gemenge von Chlor und zwei eigenthümlichen Verbindungen, welche wir mit dem Namen Unterchlorsalpetersäure und unterchlorsalpetrige Säure bezeichnen werden. Diese beiden Verbindungen entwickeln sich in verschiedenen Verhältnissen, je nach der verschiedenen Zusammensetzung des Königswassers und nach der mehr oder weniger vorgeschrittenen Reaction. Man bereitet die Unterchlorsalpetersäure durch Erhitzen eines Königswassers, welches aus 1 Volum Salpetersäure und 3 Volum Chlorwasserstoffsäure zusammengesetzt ist; das Erhitzen geschieht auf dem Marienbade und der Apparat hierzu ist aus Fig. 71 ersichtlich. Man läßt das gasförmige Product zuerst in die Flasche *B* treten, in der sich einige Tropfen absetzen, alsdann in die Röhre *D*, welche zur Ab-

sorption der Feuchtigkeit mit Chlorcalciumstücken gefüllt ist, hierauf gelangt es in das Glasrohr *E*, welches sich in einer Kältemischung befindet. Um die Farbe des Gases zu beurtheilen, bringt man ge-

Fig. 71.



wöhnlich vor das Rohr *E* eine leere Flasche *C*; ebenso stellt man eine solche *G* hinter das Rohr *E* und hängt an den Apparat schließlich noch das Kugelrohr *H* an, welches ein wenig Wasser enthält, wodurch der Gang der Gasentwickelung beurtheilt werden kann.

Die Flasche *C* färbt sich citronengelb mit einem Uebergang in braun; dies ist die dem gasförmigen Gemenge eigenthümliche Farbe. Der größte Theil des unterchlorsalpetersauren und des chlorsalpetrigsauren Gases verdichtet sich im Rohre *E* in Gestalt einer rothbraunen Flüssigkeit, und das Gas, welches in die Flasche *G* gelangt, erscheint mit der gewöhnlichen Farbe des Chlors.

Wenn sich eine hinreichende Menge der Flüssigkeit im Glasrohre *E* verdichtet hat, so schmilzt man mittelst einer Spirituslampe und eines Löthrohres dasselbe an den Punkten *a* und *b* zu, um das Product aufheben zu können. Die Substanz, welche sich anfangs verdichtet, ist, wenn man Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure in dem angegebenen Verhältnisse angewendet hat, beinahe reine Unterchlorsalpetersäure; es ist eine Flüssigkeit, welche sehr leicht beweglich ist, und bei — 7° kocht. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel NO^2Cl^2 repräsentirt, und man kann sie ansehen als Untersalpetersäure, in welcher 2 Aequivalente Sauerstoff durch 2 Aequivalente Chlor ersetzt sind. Der Vorgang, welchem sie ihre Entstehung verdankt, wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$NO^5 + 3\,HCl = NO^2.Cl^2 + 3\,HO + Cl.$$

Wenn man den Versuch längere Zeit fortsetzt, so enthält das verdichtete Product nach und nach mehr chlorsalpetrige Säure. Letztere ist etwas flüchtiger, als die Unterchlorsalpetersäure: ihre Formel ist NO^2Cl. sie erscheint als salpetrige Säure, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist.

Man kann die chlorsalpetrige Säure und die Unterchlorsalpetersäure durch directe Verbindung des Stickoxydgases mit dem Chlor erhalten, wenn man die gasförmigen Producte in das Rohr *E* leitet, welches durch ein Gemenge von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium abgekühlt ist.

Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff.

§. **141.** Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff eine große Anzahl Verbindungen.

Wir kennen deren bis jetzt sieben, die alle Säuren sind, nämlich

1. Unterschweflige Säure*)	= L'acide hyposulfureux	S^2O^2
2. Pentathionsäure	= L'acide hyposulfurique trisulfuré	S^5O^5
3. Tetrathionsäure	= L'acide hyposulfurique bisulfuré	S^4O^5
4. Trithionsäure	= L'acide hyposulfurique monosulf.	S^3O^5
5. Schweflige Säure ..	= L'acide sulfureux	SO^2
6. Unterschwefelsäure ..	= L'acide hyposulfurique	S^2O^5
7. Schwefelsäure	= L'acide sulfurique	SO^3

Wir werden im Folgenden nur die wichtigsten vier Verbindungen näher betrachten:

1. Unterschweflige Säure S^2O^2
2. Schweflige Säure ... SO^2
3. Unterschwefelsäure .. S^2O^5
4. Schwefelsäure ...... SO^3

Wir beginnen mit der Betrachtung der schwefligen Säure, weil diese zur Darstellung beinahe aller übrigen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff dient.

---

*) Die unterschweflige Säure heißt nach Berzelius, welcher diese Nomenclatur aufgestellt hat, dithionige Säure, die schweflige Säure: monothionige Säure, die Unterschwefelsäure: Dithionsäure, die Schwefelsäure Monothionsäure.

Schweflige Säure SO^2.

§. 142. Die schweflige (monothionige) Säure bildet sich, wenn Schwefel in Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft verbrennt.

Man erhitzt in einer kleinen Glasretorte (Fig. 72) ein inniges Gemenge aus 6 Theilen feingepulvertem Mangansuperoxyd und 1 Theil Schwefelblumen; das schwefligsaure Gas wird durch eine kleine Waschflasche geleitet, in welcher die geringe Spur des etwa mit destillirten und durch den Gasstrom mit übergerissenen Schwefels zurückbleibt. In diesem Versuche brennt der Schwefel auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs von Mangansuperoxyd; es entwickelt sich gasförmige schweflige Säure als Product der Verbrennung, während in der Retorte Manganoxydul zurückbleibt. Man erhält die schweflige oder monothionige Säure auch durch Zersetzung der Schwefelsäure mittelst eines Metalls, welches ihr einen Theil ihres Sauerstoffs entzieht, vorausgesetzt, daß das Metall nicht zu denjenigen gehört, welche das Wasser bei Anwesenheit kräftiger Säuren nicht zersetzen. Man wendet hierzu Quecksilber oder Kupfer an. Die leichter oxydirbaren Metalle, wie das Eisen und das Zink, würden zu gleicher Zeit das immer noch mit der concentrirten Schwefelsäure verbundene Wasser zersetzen, und es würde sich gleichzeitig schweflige Säure und Wasserstoffgas entwickeln.

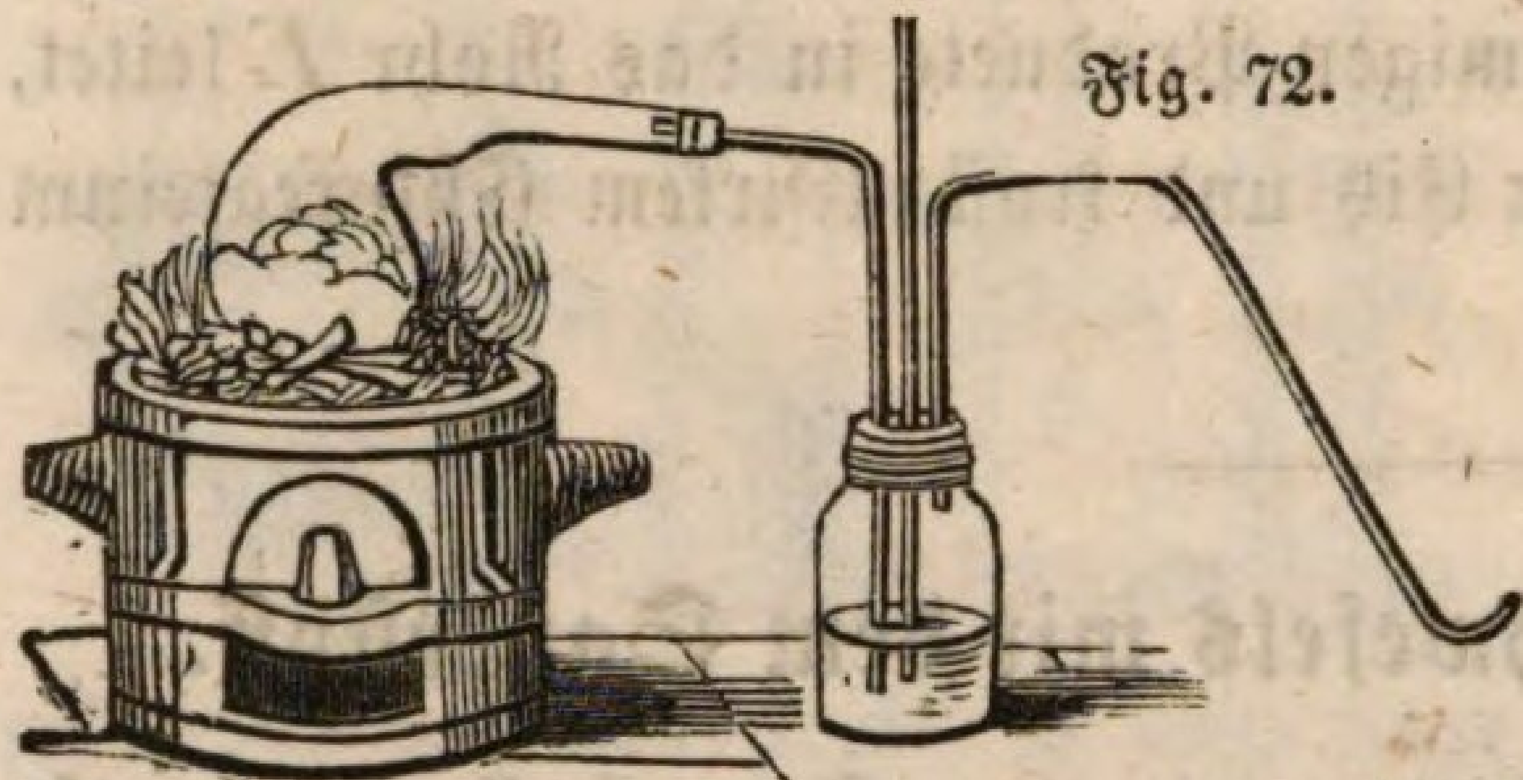


Fig. 72.

Man bringt das Quecksilber oder die Kupferspäne in einen Kolben (Fig. 73) und setzt concentrirte Schwefelsäure hinzu, worauf man mit einigen Kohlen erhitzt. Das Gasgemenge läßt man gewöhnlich durch eine mit etwas Wasser gefüllte

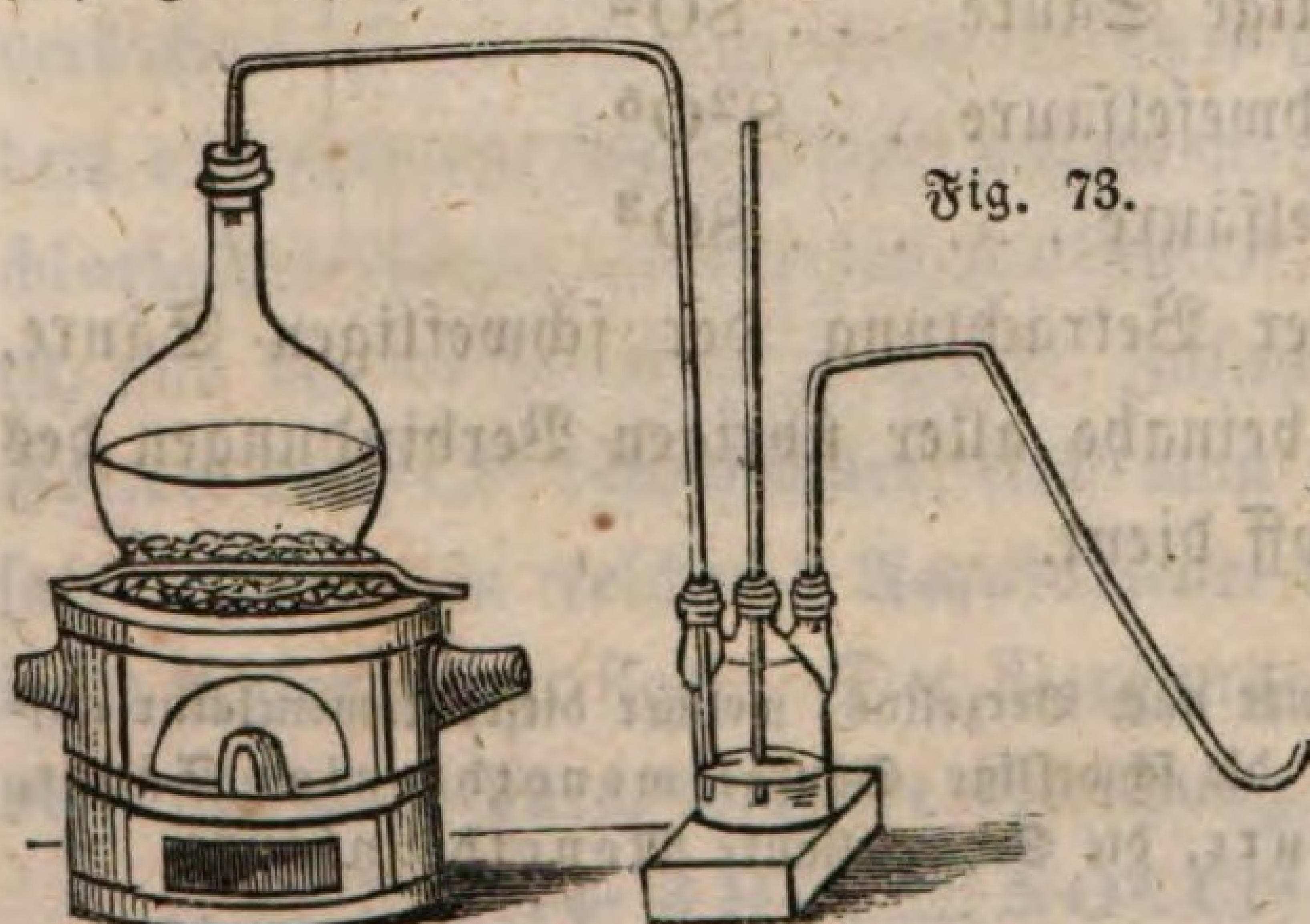


Fig. 73.

Waschflasche gehen, in welcher die mit übergerissenen Schwefelsäuredämpfe zurückgehalten werden. Will man das Gas vollkommen trocken erhalten, so läßt man es aus der Waschflasche durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr hindurchstreichen. Das Gas muß über Quecksilber aufgefangen werden, denn es ist im Wasser sehr löslich.

Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas, sein Geruch ist derselbe, welchen ein brennendes Schwefelhölzchen verbreitet. Die schweflige Säure greift die Respirationsorgane heftig an; sie reizt zum Husten und hat, länger eingeathmet, Erstickung zur Folge. Ihre Wirkungen sind übrigens nicht gefährlich, wenn sie nur in geringen Mengen eingeathmet worden ist. Die Dichtigkeit des Gases ist 2,247.

Das schwefligsaure Gas wird unter gewöhnlichem Drucke bei einer Temperatur von ungefähr — 10° flüssig. Es ist folglich leicht, die schweflige Säure flüssig darzustellen. Es reicht hin, das vollkommen trockne Gas durch einen Kugelapparat *A* (Fig. 74) zu leiten, welcher in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz oder besser von Eis und Chlorcalcium steht. Ist in der Kugel eine hinlängliche Menge der Flüssigkeit angesammelt, so schmilzt man mittelst eines Löthrohrs die Enden der Röhre *a* und *b* zu. Zieht man es vor, die flüchtige schweflige Säure in einem Glasrohre aufzubewahren, so nimmt man ein an einem Ende verschlossenes Glasrohr und zieht dasselbe in der Mitte aus, so daß es die in Fig. 75 dargestellte Form annimmt; der obere Theil bildet alsdann den Trichter. Man gießt in diesen Trichter; der erste Tropfen, welcher in den Raum *B* gelangt, verdampft und verdrängt die Luft, so daß, wenn man hierauf den Theil *B* in eine Kältemischung bringt, sich die schwefligsauren Dämpfe darin verdichten, und derselbe sich mit flüssiger Säure füllt. Man füllt diese Röhre bis zu ³/₄ und schließt hierauf mittelst eines Löthrohrs dieselbe bei *a*. Der Theil *B* bleibt währenddem in der Kältemischung.



Fig. 74.

Fig. 75.


Die schweflige Säure wird bei einer Temperatur von + 15°

unter einem Drucke von zwei Atmosphären flüssig. Die schweflige Säure ist farblos und äußerst beweglich; ihre Dichtigkeit ist 1,42. Sie verflüchtigt sich in der Luft und erzeugt hierbei eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Wenn man flüssige schweflige Säure auf die mit Leinwand oder Baumwolle umwickelte Kugel eines Thermometers gießt, so ist die erzeugte Kälte beträchtlich genug, um das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Macht man denselben Versuch mit einem Alkohol-Thermometer, so sinkt der Alkohol, je nachdem die Temperatur der Luft höher oder niedriger ist, bis zu — 60° herab. Man erhält eine noch größere Kälte, wenn man die befeuchtete Kugel anbläst oder sie unter den Recipienten der Luftpumpe bringt und rasch auspumpt.

Die schweflige Säure weicht wie alle Gase, welche bei gewöhnlicher Temperatur dem Punkte ihres Flüssigwerdens nahe sind, beträchtlich von dem mariottischen Gesetze ab. Das Volum des Gases dieser Säure vermindert sich bei der nämlichen Zunahme des Druckes schneller als das der Luft. Die Differenz ist um so größer, als die Temperatur niedrig ist; sie wird sehr geringe bei Temperaturen über 30°.

§. **143.** Die Zusammensetzung der gasförmigen schwefligen Säure wird leicht durch die Synthese bestimmt. In einen Ballon (Fig. 76), welcher mit Sauerstoffgas gefüllt ist und über Quecksilber steht, läßt man ein kleines Schälchen einbringen, das an dem einen Ende eines Eisenstäbchens befestigt ist, und ein Stückchen Schwefel enthält; man entzündet diesen Schwefel mit Hülfe eines Brennspiegels. Der brennende Schwefel verwandelt sich, auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs, in schweflige Säure. Man bemerkt, daß das Volumen des Gases in Folge dieser Verbrennung nicht verändert worden ist und schließt hieraus, daß die gasförmige schweflige Säure ein gleiches Volumen Sauerstoff enthält.

Fig. 76.



Diese einzige Angabe reicht hin, um daraus die Zusammensetzung der schwefligen Säure zu erkennen. In der That, wenn man von dem Gewicht eines Volum gasförmiger schwefliger Säure, welches durch

seine Dichtigkeit repräsentirt wird	2,247
das Gewicht von 1 Volum Sauerstoffgas abzieht	1,106
so bleibt	1,141

was sehr nahe 1/6 des Gewichts von 1 Vol. Schwefelgas ist = $\frac{6{,}654}{6}$ = 1,109, folglich besteht ein Volum gasförmiger schwefliger Säure aus 1 Volum Sauerstoff und 1/6 Volum Schwefeldampf.

Durch eine einfache Proportion findet man für die Zusammensetzung nach dem Gewichte:

Schwefel . . .	50,87
Sauerstoff . .	49,13
	100,00

Beziehen wir die Zusammensetzung der gasförmigen schwefligen Säure auf 1/3 Vol. Schwefelgas, welches wir (§. 112) als das Volumäquivalent des gasförmigen Schwefels angenommen haben, so können wir sagen: 2 Vol. gasförmige schweflige Säure enthalten 1/3 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoff; folglich wird 1 Aequivalent schweflige Säure, durch 2 Vol. repräsentirt, 1 Aequivalent Schwefeldampf (1/3 Vol.) und 2 Aequivalent Sauerstoff (2 Vol.) enthalten. Es wird demnach die Formel der schwefligen Säure SO^2 sein.

Wir haben das Gewicht 200 als das Gewichtsäquivalent des Schwefels angesehen (§. 112). Beziehen wir die Zusammensetzung der schwefligen Säure auf 200 Gewichtstheile Schwefel, so sagen wir, die schweflige Säure besteht aus

1	Aequiv.	Schwefel	200
2	„	Sauerstoff	200
1	„	schweflige Säure	400

woraus wir für die Zusammensetzung nach dem Gewicht ableiten:

Schwefel	50,00
Sauerstoff . . .	50,00
	100,00

Man bemerkt eine ziemlich große Differenz zwischen vorstehender theoretischen Zusammensetzung und zwischen der durch den directen

Versuch abgeleiteten. Dieses hat seinen Grund in den für die gasförmige schweflige Säure und für den Schwefeldampf angenommenen Dichtigkeiten, welche sich nicht ganz genau auf die Umstände beziehen, unter denen diese Körper den Gesetzen der permanenten Gasarten folgen. Man würde viel genauere Zahlen erhalten, wenn man die Gase in einer höheren Temperatur gemessen hätte.

§. 144. Das schwefligsaure Gas wird durch die Hitze allein nicht zersetzt, indem sie sich bei einer sehr hohen Temperatur durch Verbrennung des Schwefels bildet.

Der Sauerstoff und die gasförmige schweflige Säure zeigen, wenn sie vollkommen trocken sind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf einander; läßt man aber das Gemenge beider Gasarten durch eine erhitzten Platinschwamm enthaltende Röhre streichen, so findet eine Vereinigung und Bildung wasserfreier Schwefelsäure statt. Wenn man eine wäßrige Auflösung der schwefligen Säure den Einflüssen der atmosphärischen Luft überläßt, so findet eine Absorption des Sauerstoffs und Bildung von Schwefelsäure statt. Dieser Umstand läßt die Darstellung und vorzüglich die Erhaltung einer Auflösung von schwefliger Säure im Zustande der Reinheit sehr schwierig werden. Um eine Auflösung darzustellen, muß man frisch ausgekochtes Wasser anwenden, die Flasche damit beinahe vollständig anfüllen und eine rasche Gasentwickelung verursachen, um so viel als möglich den Luftzutritt zu verhindern. Ist die Lösung gesättigt, so verschließt man die Flasche gut und kehrt sie um.

Das Wasser löst ungefähr sein 50faches Volum schwefliger Säure auf. Die Wärme treibt das Gas vollständig aus der Lösung aus und es enthält dieselbe, einige Zeit lang im Kochen erhalten, keine Spur mehr davon.

Um eine Auflösung von schwefliger Säure billiger herzustellen, erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit Kohlen oder selbst mit Holz. Es entwickelt sich ein Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und von Kohlensäure; die Gegenwart letzteren Gases schadet nicht, sei es, daß man die schweflige Säure in Wasser lösen, oder mit Basen verbinden wolle. Die Kohlensäure, welche anfangs vom Wasser absorbirt oder von den salzfähigen Basen aufgenommen wird,

entweicht in der Folge in dem Maße, in welchem die Auflösung sich mit schwefliger Säure sättigt. Wasserstoffgas ist in der Kälte ohne Wirkung auf die schweflige Säure; leitet man aber ein Gemenge beider Gasarten durch ein rothglühendes Porzellanrohr, so findet eine Zersetzung der schwefligen Säure statt; es bildet sich Wasser unter Ausscheidung von Schwefel. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas wirken nicht auf einander ein, wenn beide Gase völlig trocken sind; vermengt man jedoch ihre Auflösungen, so zersetzen sie sich gegenseitig; es bildet sich Wasser unter Ausscheidung von Schwefel.

Die schweflige Säure ist eine schwache Säure, ihre Verbindungen mit den Basen werden leicht durch starke Säuren zersetzt, wie z. B. durch Schwefelsäure, durch Chlorwasserstoffsäure u. s. w.; die Kohlensäure jedoch wird durch schweflige Säure aus ihren Verbindungen vertrieben.

Der größte Theil der organischen Farbestoffe wird durch schweflige Säure verändert oder entfärbt; bald entzieht die Säure der Farbesubstanz ihren Sauerstoff und entfärbt sie dadurch; bald verbindet sie sich blos mit dem Farbestoffe und erzeugt eine farblose Verbindung. Letzterer Fall scheint mit den Rosenblättern stattzufinden. Rosenblätter, welche durch schweflige Säure entfärbt worden, erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht. Diese Eigenschaft wird in den Künsten und Gewerben benutzt, um Stoffe von Wolle oder Seide zu bleichen. Man hängt die feuchten Stoffe in einer verschlossenen Kammer auf, in der man Schwefel auf einer flachen Schale verbrennt; das schweflig saure Gas schlägt sich auf den feuchten Stoffen nieder und zerstört ihren Farbestoff. Das Bleichen der leinenen und baumwollenen Zeuge geschieht durch Anwendung von Chlor, allein dieser Körper kann nicht zum Bleichen von Wolle oder Seide verwendet werden, weil diese das Chlor heftig angreift.

Man bedient sich in gleicher Weise der schwefligen Säure, um die Flecken von rothen Fruchtsäften aus Tischzeug u. dergl. zu entfernen. Man befeuchtet zu diesem Zweck das Weißzeug und hält ein Stückchen brennenden Schwefels oder selbst nur ein paar brennende

Schwefelhölzchen in die Nähe. Man muß hierauf das Weißzeug waschen, um den veränderten Farbestoff völlig zu entfernen; ohne diese Vorsicht erscheint häufig der Fleck nach einiger Zeit wieder.

§. 145. Das Chlor und die schweflige Säure zeigen im völlig trockenen Zustande und im zerstreuten Lichte keine Wirkung auf einander; allein unter dem Einflusse des directen Sonnenlichts findet eine Vereinigung beider Gase und die Bildung einer farblosen, flüssigen und sehr beweglichen Verbindung statt, welche man durch Destillation über Quecksilber, wodurch das Chlor zurückgehalten wird, vereinigen kann; die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist 1,66; sie kocht bei 77°. Die Dichtigkeit ihres Dampfes ist 4,665, diese Flüchtigkeit hat einen außerordentlich starken stinkenden Geruch. Sie entsteht durch Verbindung von 2 gleichen Volumen Chlor und schwefliger Säure, so daß ihre Zusammensetzung durch die Formel SO^2Cl ausgedrückt wird; durch Wasser wird sie sofort zersetzt, wobei sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoff bilden.

Beide Gase wirken feucht sofort auf einander ein, unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure

schweflige Säure . . .		}	Schwefelsäure
Wasser {	Sauerstoff	}	Schwefelsäure
Wasser {	Wasserstoff	}	Chlorwasserstoffsäure
Chlor		}	Chlorwasserstoffsäure

$$SO^2Cl + 2HO = SO^3.\,HO + HCl.$$

Schwefelsäure SO^3.

(Monothionsäure.)

§. 146. Wir haben gesehen (§. 144), daß die schweflige Säure, im Wasser aufgelöst, Sauerstoff aus der Luft absorbirt und Schwefelsäure bildet. Diese Umänderung findet leicht durch stark oxydirende Körper, z. B. durch concentrirte Salpetersäure statt. Wenn man einen Strom von schwefligsaurem Gas durch unconcentrirte und zum Kochen erhitzte Salpetersäure leitet, so verdichtet sich die schweflige Säure völlig als Schwefelsäure und die Salpetersäure geht hierbei in Untersalpetersäure über.

Man erhält gleichfalls Schwefelsäure, wenn man Schwefel mit Salpetersäure erhitzt, allein es ist zu dieser Oxydation des Schwefels eine ziemlich lange Zeit erforderlich.

Durch diese beiden Verfahrungsarten erhält man ein Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser. Man destillirt das Gemenge in einer Glasretorte; anfangs geht Salpetersäure mehr oder weniger mit Wasser gemischt über, die Temperatur erhöht sich mehr und mehr in der Retorte und erreicht schließlich 325°. Die Temperatur bleibt jetzt constant und es destillirt eine gleichartige sehr saure Flüssigkeit über, welche aus Wasser und Schwefelsäure besteht; dieses Gemenge ist unter dem Namen **concentrirte Schwefelsäure** bekannt, deren Eigenschaften wir zunächst studiren wollen.

§. 147. Die concentrirte Schwefelsäure bildet eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, deren Dichtigkeit bei einer Temperatur von 15° genau 1,843 ist; sie kocht bei einer Temperatur von 325°, ist geruchlos und zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Spannkraft ihres Dampfes; man kann in der That mehrere Tage lang unter den Recipienten einer Luftpumpe zwei Schalen stellen, von denen die eine concentrirte Schwefelsäure, die andere eine Lösung von Chlorbarium enthält, ohne daß sich erstere trübt. Denn wenn die Schwefelsäure merkliche Dämpfe ausstieße, so würden dieselben, in Berührung mit der Lösung von Chlorbarium gelangt, letzteres zersetzen und unlöslichen schwefelsauren Baryt, der sich in Form eines weißen Pulvers niederschlagen würde, erzeugen.

Die concentrirte Schwefelsäure wird bei — 25° fest.

Die Schwefelsäure gehört zu den stärksten Säuren, die man kennt; sie röthet Lackmustinctur sehr stark, selbst wenn mit dem tausendfachen Volum Wasser verdünnt ist; in der Wärme verdrängt sie die meisten andern Säuren aus ihren Verbindungen. Dieser letztere Umstand hängt zunächst von der Stärke der Säure ab, alsdann von ihrer Eigenschaft erst in höherer Temperatur zu sieden. In Folge letzterer Eigenschaft verdrängt namentlich die Schwefelsäure in der Hitze die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure. Dagegen wird die Schwefelsäure in höheren Temperaturen durch die Phosphorsäure und die Borsäure ausgetrieben, obgleich diese Säuren

bei gewöhnlicher Temperatur viel schwächer sind, als die Schwefelsäure; allein sie sind viel weniger flüchtig.

Die Destillation der concentrirten Schwefelsäure in Glasretorten ist eine gefährliche Arbeit, weil die kochende Flüssigkeit heftig stößt; dieses Stoßen ist so heftig, daß die Retorte bisweilen in die Höhe gehoben wird und beim Zurückfallen auf ihre Unterlage dem Zerbrechen ausgesetzt ist.

Das Sieden wird viel regelmäßiger, wenn man in die Retorte einige Stückchen Platindraht bringt. Die Dampfblasen entwickeln sich alsdann nicht mehr an den unteren Wandungen der Retorte, sondern an den Enden der Platindrähte. Die Destillation der Schwefelsäure in Glasgefäßen ist jedoch erst dann gefahrlos, wenn man die Retorte nicht am Boden, sondern an den Seitenwänden erhitzt. Man stellt zu diesem Zwecke die Retorte in ein ringförmiges Eisendrahtgitter, wie es aus Fig. 77 ersichtlich ist; die Kohlen werden um die Retorte herumgelegt, und der Boden derselben bleibt davon frei. Um zu verhindern, daß sich die Dämpfe am Hut der Retorte niederschlagen, bedeckt man sie mit einer Kuppel *A* aus Eisenblech, die auf das Eisengitter gestellt wird und so ausgeschnitten ist, daß sie den Hals der Retorte frei läßt. Das Kochen der Flüssigkeit geht nun von den Seitenwänden der Retorte aus, ohne daß dabei ein Stoßen stattfindet.

Fig. 77.



§. 148. Die concentrirte Schwefelsäure zieht mit großer Begierde Wasser an. Sie absorbirt den in der Luft enthaltenen Wasserdampf sehr energisch; auch haben wir gesehen, daß sie in den Laboratorien zum Trocknen der Gase verwendet wird. Ihre Verwandtschaft zum Wasser ist so groß, daß sie häufig die Bildung von Wasser in organischen Substanzen auf Kosten des Sauerstoffs und des Wasserstoffs derselben veranlaßt. Auf diese Weise verkohlt sie die Korke, mit denen man bisweilen die Flaschen, welche Schwe-

felsäure enthalten, verschließt. Der Kork ist, wie der größte Theil der vegetabilischen Substanzen, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Unter dem Einfluß der concentrirten Schwefelsäure verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs und des Wasserstoffs zu Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt; der Kohlenstoff bildet mit dem Rest des Sauerstoffs und des Wasserstoffs eine schwarzbraune Substanz, wodurch der Kork dasselbe Ansehen erhält, als sei er durch Feuer verkohlt.

Wenn man concentrirte Schwefelsäure in Wasser gießt, so sieht man die Säure wie ein schwerer Syrup in demselben zu Boden sinken und am Boden des Gefäßes eine besondere Lage bilden, welche sich nach und nach in dem darüber stehenden Wasser auflöst; bewegt man jedoch die Flüssigkeit, so löst sich die Säure unmittelbar unter großer Wärmeentwickelung auf.

Es ist gefährlich, Wasser in concentrirte Schwefelsäure zu gießen. Ein Theil des Wassers entwickelt bei der Vereinigung mit der Säure eine so große Menge Wärme, daß augenblicklich ein anderer Theil Wasser in Dampf verwandelt wird und in Folge davon Säure aus dem Gefäß geschleudert werden kann. Will man Schwefelsäure mit Wasser vermischen, wie dies fast täglich in den Laboratorien geschieht, so muß man die Säure in einem dünnen Strahle ins Wasser gießen, indem man dabei das Wasser in rotirende Bewegung versetzt.

Concentrirte Schwefelsäure, mit Schnee oder Eis in Berührung gebracht, veranlaßt schnelles Schmelzen dieser Substanzen. Die Verwandtschaft der Säure zum Wasser bedingt das Schmelzen des Eises; letzteres absorbirt beim Uebergange in den flüssigen Zustand eine große Menge Wärme, welche es nur dem Gemisch entziehen kann. Die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wasser entwickelt im Gegentheil Wärme. Es wird also eine Erhöhung oder eine Erniedrigung stattfinden, je nachdem die eine oder die andere Wirkung vorherrscht. Wenn man 4 Theile concentrirte Schwefelsäure mit 1 Theil zerflossenem Eis rasch vermischt, so wird die Temperatur bis auf 100° steigen; vermengt man jedoch 1 Theil Säure mit 4 Theile Eis, so sinkt die Temperatur häufig bis auf — 20°.

§. 149. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure kann folgendermaßen bestimmt werden: man wiegt sehr genau in einem kleinen Glasballon 5 Gramm Schwefel ab, worauf man sehr concentrirte Salpetersäure gießt. Man erwärmt mäßig; der Schwefel wird in Schwefelsäure verwandelt, welche mit der überschüssigen Salpetersäure und dem Wasser gemengt bleibt. Ist der Schwefel vollständig verschwunden, so läßt man die Flüssigkeit einige Zeit lang kochen; die Salpetersäure und ein Theil des Wassers verflüchtigen sich und es bleibt in dem Kolben nur ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasser zurück. Um die Menge wirkliche Schwefelsäure kennen zu lernen, welche sich in der Mischung befindet, verbindet man dieselbe mit einer wasserfreien Base, die mit ihr ein wasserfreies schwefelsaures Salz bildet. Die Base, welche man vorzugsweise anwendet, ist Bleioxyd, welches leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Man wiegt eine gewisse Menge von diesem Oxyde z. B. 50 Gramm ab, (die Menge muß größer sein, als zur Sättigung der Säure nöthig ist) und bringt sie in einen Glasballon; die Schwefelsäure verbindet sich mit einem Theil des Bleioxydes und bildet schwefelsaures Bleioxyd, während das Wasser frei wird. Man entfernt das Wasser aus dem Ballon durch Erwärmen und bläst, um ein vollständiges Trocknen zu bewirken, in denselben mit einem Blasebalg hinein, an dessen Mündung eine Glasröhre befestigt ist (Fig. 78).



Fig. 78.

Nach dem Erkalten wägt man den Kolben; man findet sein Gewicht 62,5
zieht man hiervon das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab . 50,0
so bleibt für das Gewicht der Schwefelsäure 12,5

5 Gramm Schwefel haben also 12,5 Gramm Schwefelsäure geliefert.

Man schließt daraus, daß die wasserfreie Schwefelsäure besteht aus:

Schwefel 40,00
Sauerstoff . . . 60,00
100,00.

Bezieht man diese Zusammensetzung auf 200 Gewichtstheile Schwefel, welche dessen Aequivalent repräsentiren, so erhält man:

Schwefel 200
Sauerstoff 300
500;

dies entspricht 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalent Sauerstoff; die Formel der wasserfreien Schwefelsäure ist also SO^3 und ihr Aequivalent 500,00.

§. **150.** Die concentrirte Schwefelsäure, mit der wir uns bis jetzt allein beschäftigt haben, ist keine wasserfreie Säure; sie enthält eine gewisse Menge Wasser, dessen genaue Bestimmung von Wichtigkeit ist. Man wiegt in einem kleinen Ballon 100 Gramm fein gepulvertes Bleioxyd ab und gießt vorsichtig, mit Hülfe einer Pipette, eine bestimmte Menge der Säure, welche man analysiren will, darauf (die Menge muß immer geringer sein als nöthig ist, um die angewandte Menge Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd überzuführen). Man wiegt von Neuem den Ballon und findet das Gewicht P; die Gewichtsvermehrung (P + 100) gibt die Menge concentrirter Schwefelsäure, welche man dem Versuche unterwerfen will. Man fügt eine geringe Menge Wasser hinzu, um die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd zu begünstigen und entfernt dasselbe nach dem Versuch auf die in §. 149 angegebene Weise. Wiegt man nachher den Ballon von Neuem, so findet man das Gewicht P', welches zusammengesetzt ist aus den 100 Gramm Bleioxyd und der wasserfreien Schwefelsäure, die in dem Gewicht (P + 100) der concentrirten Schwefelsäure enthalten ist; (P—P') gibt das Gewicht des Wassers, welches in der Säure enthalten war. Dieselbe Methode wird auch angewendet, um die Menge des Wassers zu bestimmen, welches in anderen Säuren enthalten ist.

Auf diese Weise findet man, daß 100 Theile concentrirte Schwefelsäure enthalten 18,3 Wasser und 81,7 wasserfreie Säure.

Beziehen wir diese Zusammensetzung auf 500 Gewichtstheile wasserfreier Schwefelsäure auf ihr Aequivalent, so finden wir

Schwefelsäure	500,0
Wasser	112,5
Concentrirte Schwefelsäure ...	612,5.

Diese Zahlen geben nämlich für die procentische Zusammensetzung:

Schwefelsäure	81,64
Wasser	18,36
	100,00.

Da nun 112,5 genau einem Aequivalent Wasser (§. 99) entspricht, so enthält die concentrirte Schwefelsäure 1 Aequivalent Wasser und 1 Aequivalent wasserfreie Schwefelsäure; ihre Formel ist demnach $SO^3 + HO$ oder $SO^3 . HO$, ihr Aequivalent ist 612,5.

§. 151. Das Einfach-Schwefelsäurehydrat ist nicht die einzige Verbindung nach bestimmten Verhältnissen, welche die Schwefelsäure mit dem Wasser einzugehen im Stande ist. Wenn man zu concentrirter Schwefelsäure ein gleiches Gewicht Königswasser gießt, so erhält man ein zweites Hydrat $SO^3 + 2HO$, welches in großen Krystallen bei einer Temperatur, die 0^0 nahe liegt, auftritt. Wir wissen, daß die Krystallisation stets eine bestimmte Verbindung andeutet. Diese Krystalle sind beständig, wenn sich die Temperatur nicht über $+ 7$ bis 8^0 erhöht. Man hat häufig während des Winters in den Laboratorien Gelegenheit, diese Krystalle in Flaschen zu bemerken, in welchen man käufliche Schwefelsäure aufbewahrt. Die käufliche Schwefelsäure befindet sich selten in ihrem höchsten Concentrationszustande und es scheidet sich während des Winters ein Theil derselben als krystallisirtes Hydrat $SO^3 + 2HO$ ab.

Wenn man Wasser und concentrirte Schwefelsäure mit einander mengt, so ist das Volum des Gemenges viel kleiner als die Summe der Volumen beider gemengten Flüssigkeiten; man sagt in diesem Falle, es hat eine Contraction stattgefunden. Wenn v das Volum der concentrirten Säuren und V′ das des Wassers und V endlich das Volum der Flüssigkeit nach der Mengung bezeichnet, so nennt man den Bruch $\frac{V}{v + v'}$ den Contractionsbruch. Der Werth dieses Bruches

ist am kleinsten für ein Gemenge aus Schwefelsäure und Wasser, welches der Formel $SO^3 + 3HO$ entspricht. Dieser Umstand hat die Chemiker bewogen, dieses Hydrat als eine dritte feste Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wasser anzusehen.

Wenn man diese verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte, in welche ein Thermometer eingesenkt ist, bis zum Sieden erhitzt, so bemerkt man, daß das Hydrat $SO^3 + HO$ das einzige ist, welches einen constanten Siedepunkt zeigt, die andern Hydrate verlieren Wasser und ihr Siedepunkt erhebt sich nach und nach, bis er die Temperatur von 325° erreicht hat, welches der Kochpunkt der concentrirten Schwefelsäure ist. Die Säure von der Formel $SO^3 + HO$ ist also das einzige Hydrat, welches unverändert destillirt werden kann.

§. **152.** Man stellt im Großen für gewerbliche Zwecke eine eigenthümliche Schwefelsäure dar, welche unter dem Namen sächsische rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Schwefelsäure hinlänglich bekannt ist. Diese Säure, deren Bereitungsart wir bald angeben werden, besteht in einer Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in Einfach-Schwefelsäurehydrat $SO^3 + HS$. Wenn man die Nordhäuser Schwefelsäure vorsichtig in einer Glasretorte erhitzt, so zerfällt sie in wasserfreie Schwefelsäure, die sich in Dampfgestalt entwickelt und in Einfach-Schwefelsäurehydrat, welches in der Retorte zurückbleibt. Fängt man diese Dämpfe in einen langhalsigen Kolben auf, der in einer Kältemischung abgekühlt wird, so verdichtet sie sich in der Form von langen, weißen, starkglänzenden Nadeln, welche asbestähnliche Massen bilden. Die wasserfreie Schwefelsäure schmilzt bei ungefähr 25° und kocht zwischen 30 und 35°; ihre Dämpfe sind farblos, sie zieht begierig Wasser an. Bringt man eine geringe Menge derselben in Wasser, so hört man ein Geräusch, das demjenigen gleicht, welches von einem rothglühenden Eisenstücke, in Wasser getaucht, erzeugt wird. Die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Wasser entwickelt eine große Menge Wärme; da, wo die wasserfreie Schwefelsäure mit Wasser in Berührung kommt, entwickelt sich eine hohe Temperatur, welche die umgebenden Wassertheilchen in Dampf verwandelt, allein dieser Dampf wird sofort wieder durch das benachbarte kalte Wasser verdichtet.

Diese Entwickelung von Dämpfen, begleitet von unmittelbarer Verdichtung, erzeugt jenes Zischen; sie finden auf gleiche Weise statt, wenn man in das Wasser einen stark erhitzten Körper z. B. ein rothglühendes Stück Eisen taucht. Wenn man einen Tropfen Wasser in eine Flasche fallen läßt, welche wasserfreie Schwefelsäure enthält, so erfolgt eine mit Lichtentwickelung begleitete Explosion.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbreitet an der Luft dicke weiße Nebel. Sie besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dampftension; denn sie ist ja nur wenig von der Temperatur von 35° entfernt, bei welcher sie unter gewöhnlichem Drucke der Atmosphäre ins Kochen geräth. Das Einfach-Schwefelsäurehydrat hingegen hat unter den nämlichen Umständen keine merkliche Dampftension. Die Folge davon ist, daß wasserfreie Schwefelsäure, der Luft ausgesetzt, reichliche Dämpfe entwickelt, daß dieselben aber sich sofort mit den Wasserdämpfen der Atmosphäre verbinden und Schwefelsäurehydrat erzeugen, welches sich vollständig in der Form von Nebel niederschlägt. Wir haben auf dieselbe Weise (§. 125) das Rauchen des Einfach-Salpetersäurehydrat an der Luft erklärt. Derselbe Vorgang findet bei allen übrigen gasförmigen oder flüchtigen Substanzen statt, die an der Luft rauchen.

§. 153. Man kann wasserfreie Schwefelsäure unmittelbar darstellen, wenn man doppelt schwefelsaures Natron $NaO.2SO^3$ durch Hitze zersetzt, welches hierbei die Hälfte seiner Schwefelsäure in einer Temperatur abgibt, die zur Zersetzung der Säure nicht hoch genug ist.

Man mischt 3 Theile frisch geglühtes neutrales schwefelsaures Natron, was folglich wasserfrei ist, mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Die Hitze wird nach und nach bis zum dunklen Rothglühen gesteigert. Die Masse bläht sich anfangs unter Wasserverlust auf, ehe sie schmilzt. Man gießt sie dann in Platten aus, welche man für den Gebrauch in Stücke zerschlägt; die Fragmente werden unmittelbar nachher in eine thönerne Retorte gebracht, an der sich eine mit Eis abgekühlte Vorlage befindet. Man erhitzt vorsichtig; die Hälfte der Schwefelsäure destillirt in wasserfreiem Zustande über und verdichtet sich im Recipienten. Der Rückstand in der Retorte ist neutrales schwefelsaures Natron, man kann dasselbe von Neuem mit ge-

wöhnlicher Schwefelsäure behandeln und so unzählige Mal zu Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure benutzen.

Man erhält auf gleiche Weise wasserfreie Schwefelsäure, wenn man ein Gemenge von schwefligsaurem Gase und Sauerstoff durch eine rothglühende Röhre leitet, welche Platinschwamm enthält. Das Sauerstoffgas und die schweflige Säure, die ohne Einwirkung auf einander sind, wenn man sie durch eine rothglühende Porzellanröhre streichen läßt, verbinden sich im Gegentheil, wenn die Röhre fein zertheiltes Platin enthält, wobei das Metall nicht die geringste Veränderung erleidet. Wir finden also hier ein neues Beispiel jenes geheimnißvollen und bis heute unerklärten Einflusses, welchen einige Körper durch ihre Gegenwart auf die chemische Verbindung oder Zersetzung ausüben, — einen Einfluß, welchen wir (§. 102) Contact-Wirkung oder katalytische Kraft genannt haben. Wenn man Nordhäuser Schwefelsäure unter 0° abkühlt, so setzen sich Krystalle ab, die einem Hydrat angehören, welches noch weniger Wasser enthält, als das Einfach-Schwefelsäurehydrat, und welches zur Formel $2S^3O + HO$ hat.

§. 154. Die verschiedenen schwefelsauren Salze zeigen unter der Einwirkung der Wärme sehr verschiedenes Verhalten. Schwefelsaure Salze, welche sehr starke Basen enthalten, wie Kali, Natron, Baryt, Kalk, erleiden selbst in der höchsten Temperatur keine Veränderung. Schwefelsaure Salze, in denen schwächere Basen vorhanden sind, wie die Metalloxyde, werden in einer mehr oder weniger hohen Temperatur zersetzt; in den meisten Fällen zerfällt die Schwefelsäure alsdann in Schwefelsäure und in Sauerstoff. Ein Theil letzteren Gases verbindet sich häufig mit dem Metalloxyde und führt dasselbe in einen höhern Oxydationszustand über. Schwefelsaure Salze, welche von einigen höhern Oxyden z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd gebildet werden, zersetzen sich in einer so niedrigen Temperatur, daß die Schwefelsäure aus denselben ohne eigene Zersetzung flüchtig werden kann. Auf diese letztere Eigenschaft ist die Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure begründet.

Man stellt bei verschiedenen Hüttenprozessen, vorzüglich bei der Verhüttung von Kupfererzen große Quantitäten von schwefelsaurem

Eisenoxydul dar, welches Salz im Handel den Namen **grüner Vitriol** führt. Die Formel dieses Salzes ist

$$FeO.\,SO^3 + 7HO.$$

Wird dieses schwefelsaure Eisenoxydul der Hitze ausgesetzt, so verliert es 6 Aequivalente Wasser, und selbst das siebente kann in sehr hoher Hitze ausgetrieben werden. Wenn man es stark erhitzt, so verwandelt es sich auf Kosten der Schwefelsäure in Eisenoxyd, indem es noch halb so viel Sauerstoff, als es bereits enthält, aus der Schwefelsäure absorbirt: die Hälfte der Schwefelsäure wird zersetzt und in schweflige Säure umgewandelt, welche sich entwickelt; es bleibt ein basisches schwefelsaures Salz $Fe^2O^3.\,SO^3$ zurück.

Der Vorgang wird durch folgende Formel verständlich:

$$2(FeO.\,SO^3) = SO^2 + Fe^2O^3.\,SO^3.$$

Fe^2O^3 ist die Formel des Eisenoxyds; steigert man die Temperatur noch höher, so zersetzt sich das basische schwefelsaure Eisenoxyd, die Schwefelsäure wird frei und Eisenoxyd bleibt zurück. Das schwefelsaure Eisenoxyd hält noch im Momente seiner Zersetzung etwas Wasser zurück, so daß die sich entwickelnde Schwefelsäure nicht vollkommen wasserfrei ist.

Man kann in den Laboratorien eine der Nordhäuser Säure ähnliche Schwefelsäure darstellen. Es reicht hin, zu diesem Zweck in einer thönernen Retorte Eisenoxyd wie es im Handel unter dem Namen Colcothar vorkommt, mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten und hierauf zu destilliren. Man sammelt den ersten Antheil, welcher übergeht, nicht, da er noch ziemlich viel Wasser enthält; die letzte Portion ist im Gegentheil sehr reich an wasserfreier Schwefelsäure.

§. 155. Die Darstellung des Einfach-Schwefelsäurehydrats im Großen, welches man auch häufig englische Schwefelsäure oder Schwefelsäure nach englischer Art bereitet nennt, gründet sich auf folgende chemische Vorgänge, welche wir schon früher erwähnt haben:

1) das Stickstoffoxyd NO^2 verändert sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft in Untersalpetersäure NO^4;

2) die Untersalpetersäure verändert sich in Gegenwart einer

geringen Menge Wasser in Einfach-Salpetersäurehydrat und in salpetrige Säure

$$2NO^4 + HO = NO^5.\ HO + NO^3;$$

3) wenn man salpetrige Säure NO^3 in Berührung mit einer großen Menge Wasser läßt, so bildet sich wasserhaltige Salpetersäure und Stickoxyd

$$3NO^3 + nHO = NO^5 + nHO + 2NO^2.$$

Folglich verändert sich die Untersalpetersäure bei Gegenwart von viel Wasser in wäßrige Salpetersäure und in Stickoxyd

$$6NO^4 + nHO = 4NO^5 + nHO + 2NO^2;$$

4) schweflige Säure SO^2 verwandelt sich in Berührung mit wasserhaltiger Salpetersäure $NO^5 + nHO$ unter Bildung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure

$$SO^2 + NO^5 + nHO = SO^3 + nHO + NO^4.$$

Der folgende Versuch zeigt uns alle die Reactionen, welche bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure stattfinden: man läßt zu gleicher Zeit in einen großen Ballon *A* (Fig. 79), dessen Wandungen etwas befeuchtet sind und der übrigens voll Luft ist, erstens schweflige Säure, welche man in einem Kolben *B* aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure erhalten hat, zweitens Stickoxyd, welches man in der Flasche *C* durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Kupfer darstellt, nach und nach einströmen.

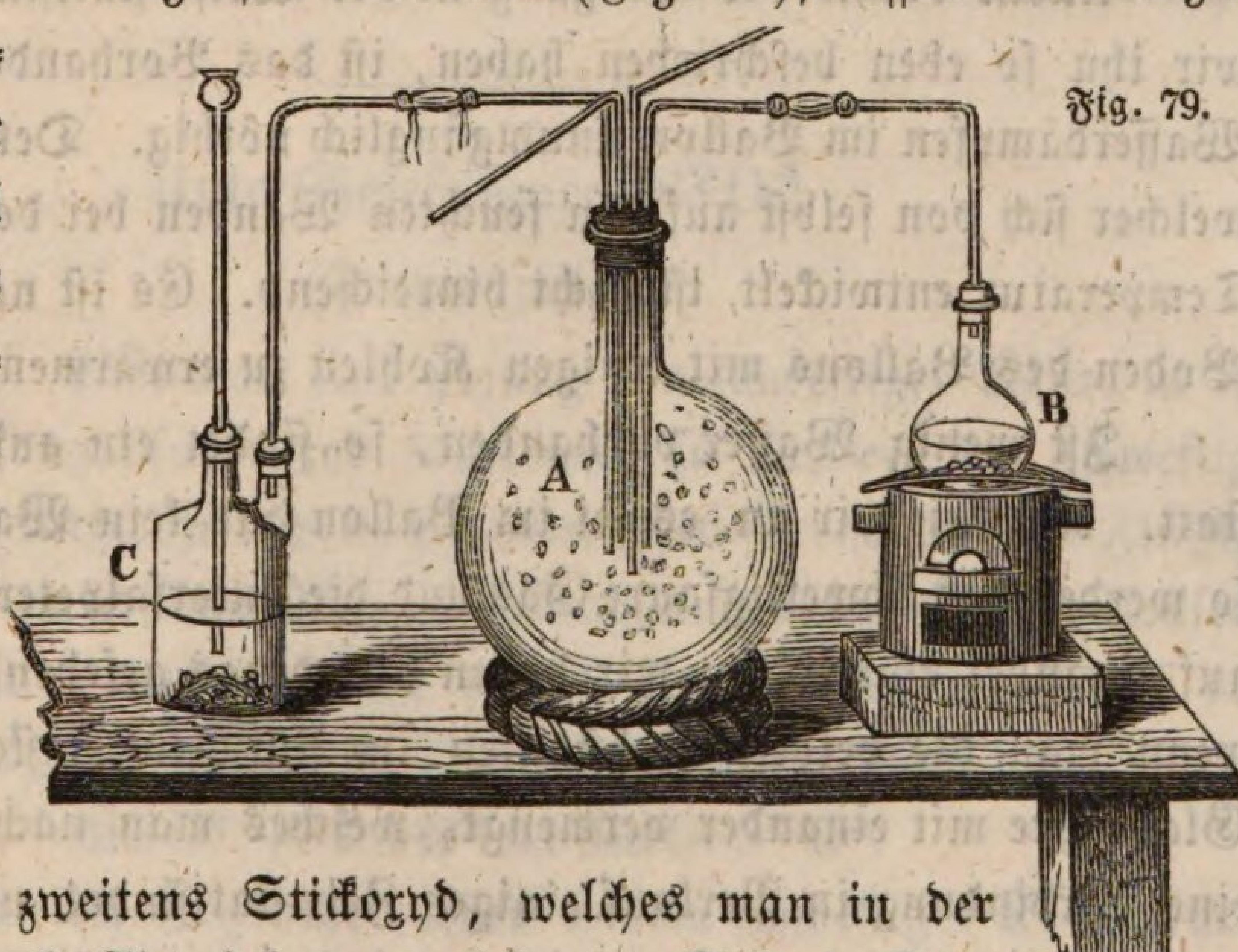


Fig. 79.

Das Stickoxyd, indem es sich mit der Luft des Ballons *A* mengt, verbindet sich mit Sauerstoff, wodurch es sich in Untersalpetersäure NO^4 verwandelt, welche unter dem Einflusse der Feuchtigkeit im Ballon in wäßrige Salpetersäure und in Stickoxyd zerfällt. Die

gebildete Salpetersäure wirkt auf die schweflige Säure ein und verwandelt sie in Schwefelsäure, wobei sie sich in Untersalpetersäure umändert, die sich von Neuem in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt. Das neu entstandene Stickoxydgas befindet sich noch in Gegenwart mit dem Sauerstoff der Luft, welche dasselbe in Untersalpetersäure umwandelt, und diese Aufeinanderfolge merkwürdiger Reaction geht so ins Unendliche fort, daß, so lange Sauerstoff im Ballon vorhanden ist, ein und derselbe Stickstoff eine unbegrenzte Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure umwandeln kann. Man erhöht in der That dieses Resultat, wenn man durch eine vierte Röhre des Ballons einen langsamen Strom Sauerstoff einleitet, der den während des Prozesses verschwundenen ersetzt.

Es ist übrigens ersichtlich, daß das Stickgas seit diesem Versuche vortheilhafter durch irgend eine sauerstoffreichere Stickstoffverbindung, durch Untersalpetersäure oder durch Salpetersäure, ersetzt werden kann.

Allein damit der Vorgang in der Weise stattfinden kann, wie wir ihn so eben beschrieben haben, ist das Vorhandensein von viel Wasserdämpfen im Ballon unumgänglich nöthig. Der Wasserdampf, welcher sich von selbst auf den feuchten Wänden bei der gewöhnlichen Temperatur entwickelt, ist nicht hinreichend. Es ist nothwendig, den Boden des Ballons mit einigen Kohlen zu erwärmen.

Ist wenig Wasser vorhanden, so findet ein anderer Vorgang statt. Nehmen wir an, es sei im Ballon gar kein Wasser enthalten, so werden das schwefligsaure Gas und die Untersalpetersäure schwierig auf einander einwirken; wir haben allerdings gesehen (§. 139), daß wenn man die beiden Substanzen im flüssigen Zustande in einem Glasrohre mit einander vermengt, welches man nachher zuschmilzt, eine Verbindung in Verlauf einiger Zeit stattfindet, und daß sich ein krystallisirter Körper bildet, der nach der Formel $NO^3 . 2 SO^3$ zusammengesetzt ist. Sobald eine geringe Menge Wasser in dem Gasgemenge vorhanden ist, so erfolgt die gegenseitige Einwirkung viel leichter und es bildet sich eine krystallisirte Verbindung, welche ein Hydrat des so eben genannten Körpers $NO^3 . 2 SO^3$ ist. Dieses Hydrat bildet sich fortwährend im Ballon und setzt sich an dessen Wan-

dungen in Gestalt kleiner Krystallbüschel ab, wenn man den Ballon nicht erwärmt, d. h. wenn nur eine schwache Tension der Wasserdämpfe stattfindet, welche der Temperatur der Umgebung entspricht. Diese Krystalle bilden sich auch sehr häufig bei der fabrikmäßigen Darstellung der Schwefelsäure, weshalb man ihnen den Namen: Bleikammerkrystalle gegeben hat. Man darf diese Krystallbildung jedoch nicht als eine rein zufällige ansehen, und thut sogar wohl, ihre Bildung zu vermeiden; denn wenn sie in der Folge nicht mit Wasser in Berührung kommen, um sich zu zersetzen, so lösen sie sich in Schwefelsäure auf, beeinträchtigen ihre Reinheit und halten einen Theil Stickstoff zurück, der zur Umwandlung einer neuen Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure gedient haben würde.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung der englischen Schwefelsäure wird der Glasballon durch eine oder mehrere große Holzkammern ersetzt, welche von innen mit Bleiplatten ausgekleidet sind, deren Fugen man genau verlöthet. Man entwickelt in diesem Falle die schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel in atmosphärischer Luft.

Unterschwefelsäure S^2O^5.

(Dithionsäure.)

§. 156. Läßt man eine Lösung von schwefliger Säure in der Kälte mit Mangansuperoxyd digeriren, so verliert die schweflige Säure in sehr kurzer Zeit ihren charakterischen Geruch und die Flüssigkeit enthält unterschwefelsaures Manganoxydul; 2 Aequivalent schweflige Säure verbinden sich mit 1 Aequivalent Sauerstoff des Mangansuperoxyds, welches in Oxydul übergeht. Man hat

$$MnO^2 + 2\,SO^2 = MnO.\,S^2O^5.$$

Läßt man im Gegentheil einen Strom schwefliger Säure durch heißes Wasser gehen, welches fein zertheiltes Mangansuperoxyd suspendirt enthält, so wird das Gas absorbirt; es findet hier eine Zersetzung zwischen 1 Aequivalent Mangansuperoxyd und 1 Aequivalent schwefliger Säure statt, wobei schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird.

$$MnO^2 + SO^2 = MnO.\,SO^3.$$

Es ist demnach die gegenseitige Einwirkung von der Temperatur abhängig.

Um die Unterschwefelsäure in den Laboratorien darzustellen, bringt man höchst fein zertheiltes Mangansuperoxyd in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch. Die beiden Reactionen, welche wir so eben angegeben haben, finden gleichzeitig statt, d. h. es bildet sich sowohl schwefelsaures als unterschwefelsaures Manganoxydul. Man filtrirt die Flüssigkeit und zersetzt sie durch eine Auflösung von kaustischem Baryt, welcher das Manganoxydul niederschlägt und schwefelsauren, sowie unterschwefelsauren Baryt bildet. Der schwefelsaure Baryt ist vollständig unlöslich im Wasser und fällt sogleich mit dem Manganoxydul nieder, so daß in der Flüssigkeit nur noch unterschwefelsaurer Baryt zurückbleibt, welchen man durch Abdampfen krystallisiren läßt.

Man löst von Neuem unterschwefelsauren Baryt in Wasser und fügt vorsichtig verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Der Baryt wird auf diese Weise vollständig als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen und die Lösung hält nur noch Unterschwefelsäure.

Man verdampft diese Lösung unter dem Recipienten einer Luftpumpe und führt sie so in den Zustand starker Concentration über.

Die Verdampfung kann nicht mittelst Wärme bewerkstelligt werden; denn wenn die Flüssigkeit concentrirter wird, so zersetzt sich die Unterschwefelsäure durch die Wärme, und zerfällt in schweflige Säure und in Schwefelsäure.

Man erhält leicht durch wechselseitige Zersetzung mittelst unterschwefelsaurem Baryt die verschiedenen unterschwefelsauren Salze. Es reicht hin, vorsichtig in die Lösung von unterschwefelsaurem Baryt eine verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes, dessen Base man an die Unterschwefelsäure binden will, so lange zuzugießen, als sich noch ein Niederschlag bildet. Der Baryt wird auf diese Weise als schwefelsaurer Baryt ausgeschieden, und die Flüssigkeit enthält das unterschwefelsaure Salz, welches man krystallisiren lassen kann.

Die Unterschwefelsäure enthält:

2	Aequivalent	Schwefel	400,0	44,44
5	„	Sauerstoff	500,0	55,56
1	„	Unterschwefelsäure	900,0	100,00.

Unterschweflige Säure S^2O^2.

(Dithionige Säure.)

§. 157. Die unterschweflige Säure hat bis jetzt noch nicht im freien Zustande dargestellt werden können; man kennt sie nur in Verbindung mit den Basen.

Man erhält unterschwefligsaure Salze unter verschiedenen Umständen.

Läßt man eine Auflösung von schwefligsaurem Natron oder eines andern schwefligsauren Salzes mit überschüssig zugesetzten Schwefelblumen kochen, so bemerkt man, daß hierbei eine große Menge Schwefel sich auflöst, und das schwefligsaure Natron NaO. SO^2 verwandelt sich in unterschwefligsaures Natron NaO. S^2O^2. Dieses Salz krystallisirt leicht.

Wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine stark abgekühlte Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gießt, so trübt sich die Flüssigkeit in den ersten Augenblicken nicht; allein bald zersetzt sich die unterschweflige Säure; es bildet sich ein Niederschlag von Schwefel und schweflige Säure wird frei.

Man erhält unterschwefligsaure Salze noch unter andern Umständen.

Ein Stück Zink verschwindet in einer Auflösung von schwefliger Säure, ohne daß sich hierbei Wasserstoffgas entwickelt. Die Oxydation findet auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der schwefligen Säure statt, welche in unterschweflige Säure übergeht, und die Flüssigkeit enthält ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zinkoxyd; man hat

$$2\,Zn + 3\,SO^2 = ZnO.\,S^2O^2 + ZnO.\,SO.$$

Die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle absorbiren, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, schnell Sauerstoff und verwan-

deln sich in unterschwefligsaure Salze. Läßt man Auflösungen von Kali, Natron oder Baryt mit einem Ueberschuß von Schwefel sieden, so erhält man Gemenge von unterschwefligsauren Salzen und mit Schwefel gesättigten Schwefelmetallen. So ist z. B. mit Kali der Vorgang folgender:

$$3\,KO + 12\,S = 2\,KS^5 + KO.\,S^2O^2.$$

Die Zusammensetzung der unterschwefligen Säure ist:

2 Aequivalent	Schwefel	400,0	66,66
2 „	Sauerstoff	200,0	33,34
1 „	unterschweflige Säure	600,0	100,00

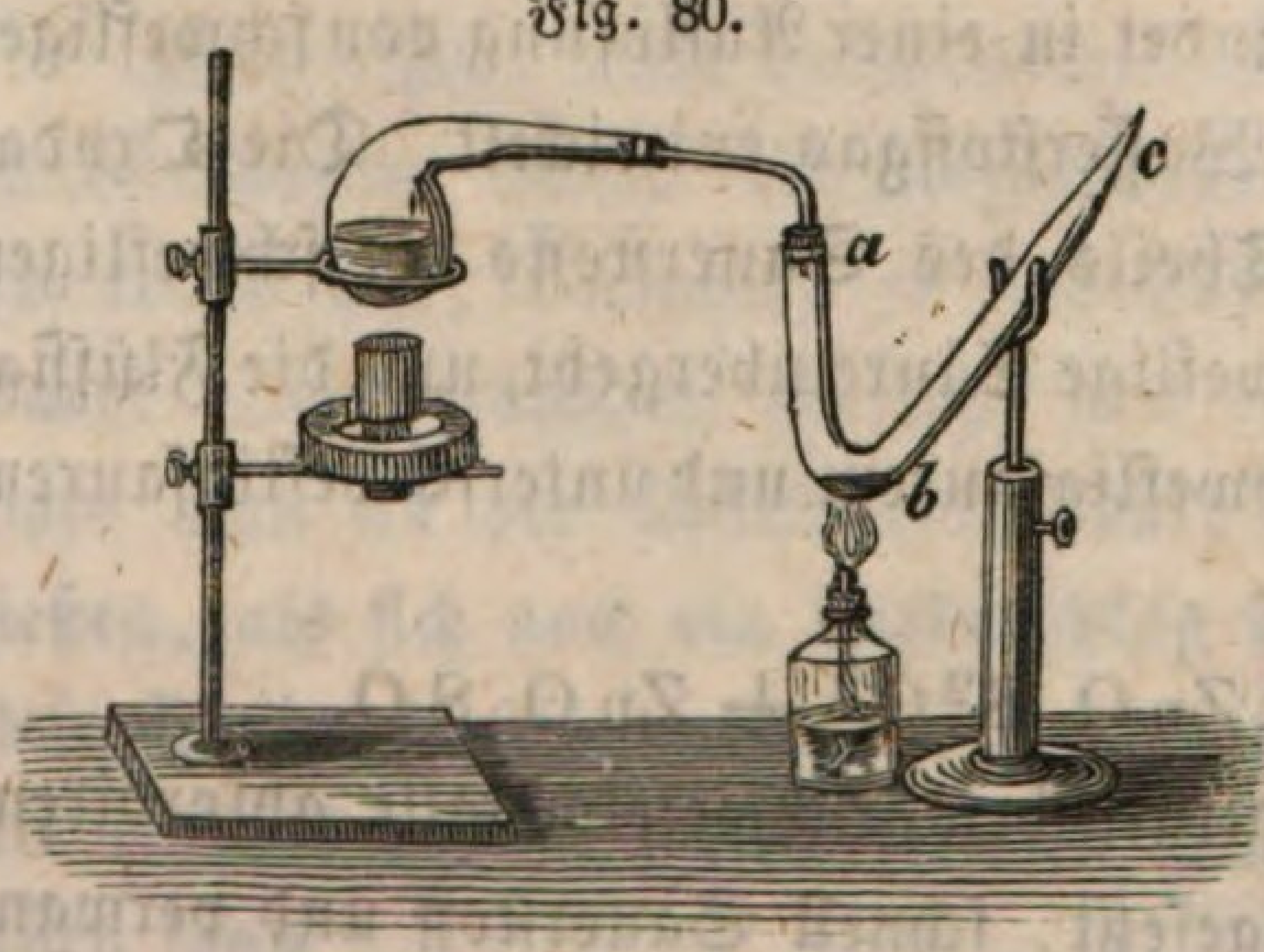
Verbindungen des Selen mit dem Sauerstoff.

§. 158. Das Selen bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, welche der schwefligen Säure SO^2 und der Schwefelsäure SO^3 entsprechen. Die Chemiker nehmen noch das Vorhandensein einer dritten Sauerstoffverbindung an, welcher sie den stinkenden Geruch zuschreiben, den das Selen beim Verbrennen an der Luft entwickelt; allein die Eigenschaften dieses Körpers sind noch nicht gekannt.

Selenige Säure $Se\,O^2$.

§. 159. Wenn das Selen im Sauerstoff verbrennt, so verwandelt es sich in selenige Säure. Um selenige Säure durch Verbrennen von Selen darzustellen, bringt man ein Stück Selen in eine gebogene Glasröhre *a b c*, Fig 80, deren Ende *a* in Verbindung

Fig. 80.



mit einer kleinen Glasretorte steht, welche chlorsaures Kali enthält. Man erhitzt das chlorsaure Kali, um Sauerstoffgas daraus zu entwickeln, und hierauf ebenso den Theil *b* des gebogenen Rohres, welcher das Stück Selen enthält. Letzteres entzündet sich

jetzt und brennt mit blauer Flamme. Die selenige Säure verdichtet sich in dem oberen Theile der Röhre in Form von weißen Krystallnadeln.

Man erhält ebenfalls selenige Säure durch Oxydiren von Selen mittelst concentrirter Salpetersäure, oder besser mittelst eines Gemisch von Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. Das Selen löst sich in der Form seleniger Säure und man erhält dieselbe beim Abdampfen der Flüssigkeit als weiße Masse. Wir haben gesehen, daß unter gleichen Umständen der Schwefel sich in Schwefelsäure verwandelt.

Die selenige Säure ist sehr löslich in Wasser.

Die selenige Säure hält ihren Sauerstoff nicht mit großer Kraft zurück; eine große Zahl von Substanzen entziehen ihr denselben. Das Eisen und das Zink zersetzen die aufgelöste selenige Säure und schlagen das Selen in Gestalt eines rothen Pulvers nieder. Die schweflige Säure erzeugt eine ähnliche Zersetzung.

Selensäure SeO^3.

§. 160. Wenn man ein Gemenge von salpetersaurem Kali und Selen oder Selenblei erhitzt, so erhält man selensaures Kali, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Das selensaure Kali wird, in Wasser aufgelöst, durch eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zersetzt; es schlägt sich selensaures Bleioxyd unlöslich nieder, welches man auf einem Filter sammelt. Das wohlausgewaschene selensaure Bleioxyd wird, im Wasser suspendirt, durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt; es bildet sich Schwefelblei, welches als schwarzes Pulver niederfällt, und Selensauerhydrat, welches im Wasser aufgelöst bleibt. Der Vorgang wird durch die Formel versinnlicht:

$$PbO.\,SeO^3 + HS = PbS + SeO^3.\,HO.$$

Die Auflösung der Selensäure kann durch Abdampfen concentrirt werden. Der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöht sich ungefähr bis auf 290°. Versucht man sie jedoch noch mehr zu concentriren, so bemerkt man, daß sie sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Die Selensäure wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei sich unter Chlorentwickelung selenige Säure erzeugt. Die schweflige Säure ist ohne Einwirkung auf die Selensäure, obgleich sie die selenige Säure augenblicklich zersetzt. Will man also aus der Selensäure das Selen darstellen, so muß man dieselbe zunächst in selenige Säure verwandeln, indem man ihre Lösung mit Chlorwasserstoffsäure kocht. Man setzt nachher schweflige Säure hinzu und bringt die Flüssigkeit von Neuem zum Sieden.

Die Selensäure ist eine sehr starke Säure und nähert sich in vielen ihrer Eigenschaften der Schwefelsäure. Ihre Formel ist SeO^3.

Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff.

§. 161. Der Phosphor bildet vier Verbindungen mit dem Sauerstoff; drei derselben sind Säuren, nämlich:

1. Phosphorsäure . . . . . . PO^5
2. Phosphorige Säure . . . PO^3
3. Unterphosphorige Säure PO.

Die vierte ist eine indifferente Verbindung, welche noch weniger Sauerstoff als die vorstehenden enthält; man nennt sie Phosphoroxyd.

§. 162. Der Phosphor erzeugt beim Verbrennen in Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft einen weißen dicken Rauch, der sich in der Gestalt eines weißen Staubes niederschlägt und begierig die Feuchtigkeit der Luft anzieht. Diese Substanz ist Phosphorsäure. Um eine beträchtliche Menge Phosphorsäure zu erhalten, setzt man eine vollkommen trockene, ziemlich große Glasglocke auf einen ebenfalls gut getrockneten Teller (Fig. 81); unter die Glocke werden einige Stückchen frischgebrannter Kalk in ein Schälchen gestellt, welches man einige Stunden zum Austrocknen der darin enthaltenen Luft unter derselben stehen läßt. Nachher ersetzt man dieses Kalkschälchen durch ein anderes, in welchem sich ein vorher entzündetes

Fig. 81.



Phosphorstück befindet. Die Verbrennung schreitet unter der Glocke fort, solange noch Sauerstoff in derselben enthalten ist. Die Phosphorsäure lagert sich in Form eines weißen Staubes an den Wandungen der Glocke und auf dem Teller ab, wobei in dem kleinen Schälchen, nach vollständiger Verbrennung des Phosphors eine röthliche Masse zurückbleibt, welche nichts anderes als Phosphoroxyd ist. Man sammelt so schnell als möglich die pulverförmige Phosphorsäure mit einem Platinspatel und hebt sie in einem wohl getrockneten Glasfläschchen mit eingeschliffenem Stopfen auf.

Die Phosphorsäure, welche man auf diese Weise erhält, ist wasserfrei und erscheint als weiße pulverige Masse, die beim Druck zusammenballt und flockig wird. Sie zieht sehr begierig Wasser an, absorbirt die Feuchtigkeit der Luft und zerfließt dabei. Wenn man sie ins Wasser wirft, erzeugt sie dasselbe Geräusch, wie ein eingetauchtes glühendes Stück Eisen. Es findet also bei der Verbindung der wasserfreien Phosphorsäure mit Wasser eine große Wärmeentwickelung statt.

Die wäßrige Lösung der Phosphorsäure kann durch Verdampfung eingeengt werden; sie gibt anfänglich eine Flüssigkeit von Syrupconsistenz, welche, wenn sie hinreichend concentrirt ist, Krystalle von Phosphorsäurehydrat absetzt. Wenn man diese Lösung in einer Platinschale mehr und mehr erhitzt, so verliert sie die letzten Spuren ihres Wassers, welches überhaupt durch die Wärme aus ihr verdrängt werden kann, und schmilzt hierauf bei Rothglühhitze zu einer durchsichtigen halbflüssigen Masse, die beim Erkalten zu einer glasartigen Substanz erstarrt; sie gibt bei Rothglühhitze merkliche Dämpfe, obgleich sie dabei noch weit von ihrem Siedepunkte unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre entfernt ist.

Die glasige Phosphorsäure ist keine wasserfreie Säure; sie hält noch 11,2 Procent Wasser, d. h. 1 Aequivalent Wasser, welches ihr durch die Hitze allein nicht entzogen werden kann; so, daß die Phosphorsäure, welche einmal mit Wasser sich verbunden hat, durch die Hitze allein nicht wieder in den wasserfreien Zustand zurückgeführt werden kann.

§. 163. Man erhält auf directem Wege Phosphorsäurehydrat,

wenn man Phosphor in Salpetersäure auflöst. Man nimmt 1 Theil Phosphor und 13 Theile mit Wasser verdünnte Salpetersäure, welche höchstens eine Dichtigkeit von 1,20 haben darf; es wird das Gemenge in einer Glasretorte (Fig. 82) erhitzt, deren Hals in einen abgekühlten Recipienten mündet. Es entwickeln sich viel röthliche Dämpfe und der Phosphor verschwindet sehr bald. Wenn die Säure concentrirter ist, so kann die Einwirkung so lebhaft werden, daß das Gas und die Dämpfe nicht mehr schnell genug durch den Hals der Retorte entweichen können, so, daß die Folge davon eine Explosion ist, welche immer gefährlich bleibt, weil die Brandwunden vom Phosphor mit den nachtheiligsten Folgen verbunden sind. Wenn die Salpetersäure sehr verdünnt ist, so erfolgt eine viel langsamere Einwirkung und ein Theil der Salpetersäure destillirt über, ohne auf den Phosphor einzuwirken. Wenn der größte Theil der Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen ist, so beendet man die Operation und gießt die destillirte Flüssigkeit in die Retorte zurück. Man nennt dies ein Cohibiren des Destillates.


Fig. 82.

Ist der Phosphor vollständig aufgelöst, so fährt man mit der Destillation so lange fort, bis die Flüssigkeit in der Retorte eine Syrupconsistenz angenommen hat; man muß dann mit der Destillation einhalten und die Flüssigkeit in eine Platinschale bringen, in welcher man die Concentration beendet; denn um die letzten Antheile von Wasser und Salpetersäure zu verdrängen, muß man eine so hohe Temperatur anwenden, daß die Phosphorsäure in derselben das Glas der Retorte angreifen und sich folglich verunreinigen würde.

Die geschmolzene Phosphorsäure enthält 11,2 Procent Wasser. Die Menge Sauerstoff, welche in diesem Wasser enthalten ist, verhält sich zum Sauerstoff der wasserfreien Phosphorsäure wie 1 : 5; so, daß diesem Hydrat die Formel $PO^5 + HO$. zukommt.

Wenn man glasige Phosphorsäure mit der doppelten Menge des Wassers, welches sie schon enthält, längere Zeit stehen läßt, so

verwandelt sie sich in eine krystallinische Masse, welche ein bestimmtes Hydrat ist, dessen Zusammensetzung durch die Formel $PO^5 + 3HO$ ausgedrückt wird. Dieselben Krystalle bilden sich bisweilen in einer entsprechend concentrirten Lösung von Phosphorsäure.

Wenn man endlich glasige Phosphorsäure mit Wasser vereinigt, dessen Menge nur eben so groß ist, als die schon in ihr enthaltene Menge Wasser, so erhält man ebenfalls Krystalle, die von den vorigen verschieden sind, und die Formel $PO^5 + 2HO$ haben.

Demnach kennen wir drei wohl bestimmte Hydrate der Phosphorsäure:

1. Monohydratische Phosphorsäure $PO^5 + HO$
2. Bihydratische „ $PO^5 + 2HO$
3. Trihydratische „ $PO^5 + 3HO$.

Jede dieser Säuren bildet eine Reihe von eigenthümlichen Salzen, welche eigenthümliche Eigenschaften zeigen, nämlich:

1. Einbasisch-phosphorsaure Salze $PO^5 + RO$
2. Zweibasisch- „ „ $PO^5 + 2RO$
3. Dreibasisch- „ „ $PO^5 + 3RO$.

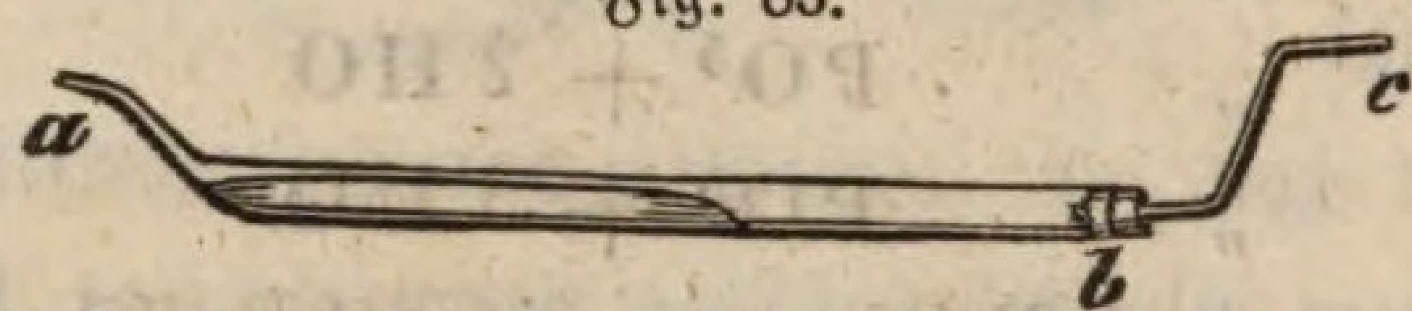
Man stellt bisweilen die Phosphorsäure aus phosphorsaurem Ammoniak durch Glühen dar. Dieses phosphorsaure Salz wird durch Zersetzung des sauren phosphorsauren Kalks mittelst Ammoniak erhalten; den doppelt phosphorsauren Kalk erhält man durch Behandlung der Knochenasche mit Schwefelsäure, wie wir es bereits (§. 76) bei der Darstellung von Phosphor beschrieben haben. Diese Methode ist sehr billig; allein die auf diese Weise dargestellte Phosphorsäure enthält noch immer etwas Ammoniak. Die Phosphorsäure ist eine starke Säure, allerdings bei gewöhnlicher Temperatur schwächer, als die Schwefelsäure; da sie aber nicht so leicht flüchtig wird wie diese, so verdrängt sie dieselbe aus allen Verbindungen, wenn man die Temperatur hinlänglich erhöht.

§. 164. Man ermittelt die Zusammensetzung der Phosphorsäure nach der Methode, welche wir für die Schwefelsäure angegeben haben.

Phosphorige Säure PO^3.

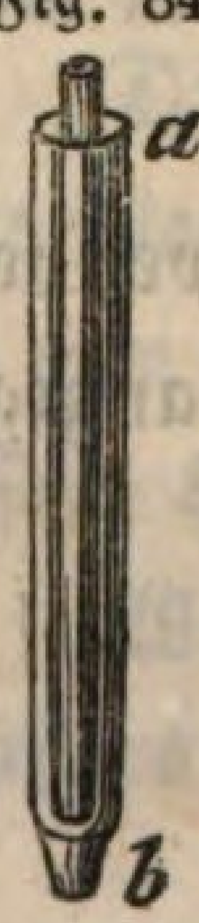
§. **165.** Wir haben gesehen, daß der Phosphor sich in Phosphorsäure verwandelt, wenn er in Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft verbrennt; allein man kann die Verbrennung des Phosphors so regeln, daß sich dabei eine niedrigere Oxydationsstufe erzeugt. Es genügt, die Luft langsamer zu dem erwärmten Phosphor treten zu lassen, in welchem Falle nur phosphorige Säure erzeugt wird. Zur Ausführung dieses Versuchs bringt man ein Stückchen Phosphor in eine Glasröhre *a b* (Fig. 83), welche an dem einen Ende *a* zu einer sehr feinen Oeffnung ausgezogen ist; man bringt diese Röhre mittelst ihres andern Endes *b* mit einem voll Wasser gefüllten Aspirator in Verbindung, erhitzt hierauf den Phosphor und läßt das Wasser langsam, so zu sagen tropfenweise, aus dem Aspirator ausfließen. Die Luft tritt durch die Oeffnung *a* ein; die geringe Menge Sauerstoff, welche durch diese Luft dem Phosphor zugeführt wird, vermittelst dessen Verbrennung, wobei nur phosphorige Säure erzeugt wird, welche sich in Gestalt eines pulverförmigen Sublimats in dem vordern Theile der Röhre *ab* ansammelt. Dieses Sublimat kann von einer Stelle zur andern in der Stickstoffatmosphäre, welche das Rohr erfüllt, verflüchtigt werden; es fängt Feuer, wenn man es in Berührung mit der Luft erhitzt, und verwandelt sich dabei in Phosphorsäure.

Fig. 83.



Wird der Phosphor der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so ist er immer mit einer weißen Dampfhülle umgeben, welche an der Luft leuchtet und sich in Berührung mit Wasser als saure Flüssigkeit verdichtet. Dies ist ebenfalls phosphorige Säure, die sich hauptsächlich unter diesen Umständen bildet. Will man unter Anwendung dieses Prozesses eine beträchtliche Menge phosphorige Säure erhalten, so nimmt man eine gewisse Anzahl Glasröhren, wie die Röhre *ab* (Fig. 84). Diese Glasröhren haben bei *b* eine Oeffnung von 1 bis 2 Millimeter und sind bei *a* völlig offen. In jede dieser Röhren

Fig. 84.



wird eine Stange Phosphor gebracht und etwa 20 so gefüllte Röhren in einen Trichter gestellt (Fig. 85), welche man auf eine Wasser

Fig. 85.



enthaltende Flasche setzt. Diese Flasche steht auf einem Teller und wird mit einer oben mit einer Oeffnung versehenen Glocke bedeckt.

Die Phosphorstangen verbrennen so bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft; die phosphorige Säure, welche bei dieser Verbrennung erzeugt wird, senkt sich, da sie schwerer als atmosphärische Luft ist, in die Flasche nieder und löst sich in dem darin enthaltenen Wasser auf, so daß man nach Verlauf einiger Tage auf diese Weise eine ziemlich concentrirte Lösung dieser Säure erhält.

Wenn die Phosphorstangen ohne Weiteres in den Trichter gelegt worden wären, so würde die bei ihrer langsamen Verbrennung erzeugte Wärme eine hinlängliche Temperaturerhöhung in denjenigen Punkten zur Folge gehabt haben, in welchen sich die Phosphorstangen am nächsten gelegen hätten, um eine zu lebhafte Verbrennung des Phosphors einzuleiten. Es würde eine Entzündung erfolgt sein und das Product würde hauptsächlich aus Phosphorsäure bestehen. Die Glasröhren, welche die Phosphorstangen umgeben, leisten dieser Wirkung Widerstand; sie hindern die Berührung der Phosphorstangen und die Verbrennung erfolgt mit weniger Lebhaftigkeit, weil der Luft zur Oberfläche des brennbaren Körpers nicht freier Zutritt gestattet ist.

Nichts desto weniger enthält die Auflösung, die man auf diese Weise erzeugt, immer eine gewisse Menge Phosphorsäure. Man schließt daraus, wie schwer es ist, zu vermeiden, daß ein Theil der phosphorigen Säure, welche sich nach der so eben beschriebenen Methode erzeugt, nicht in Phosphorsäure sich umwandelt.

Man erhält sehr reine Phosphorsäure durch Zersetzung des Phosphorchlorür PCl^3 mit Wasser; es bilden sich 3 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent phosphorige Säure.

Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PCl^3 + 3\,HO = 3\,HCl + PO^3.$$

Die phosphorige Säure und die Chlorwasserstoffsäure bleiben

in der Flüssigkeit; dampft man aber dieselbe bis zur Syrupconsistenz ein, so entweicht die Chlorwasserstoffsäure; und bringt man hierauf die concentrirte Flüssigkeit unter den Recipienten der Luftpumpe, so gesteht sie häufig völlig zu einer krystallinischen Masse. Diese Krystalle sind ein Hydrat der phosphorigen Säure. Ihre Formel ist:

$$PO^3 + 3\,HO.$$

Setzt man das Abdampfen des Phosphorsäurehydrats mittelst Wärme lange Zeit hindurch fort, so bemerkt man bald, daß sich die Säure zersetzt; es entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und von Phosphorwasserstoffgas, welches sich an der Luft entzündet, und man findet in der Flüssigkeit Phosphorsäure. Das Wasser und die phosphorige Säure zersetzen sich gegenseitig; ein Theil des Wasserstoffs, welcher bei der Zersetzung des Wassers frei wird, entwickelt sich gasförmig; und ein anderer Theil vereinigt sich mit dem Phosphor der zersetzten phosphorigen Säure, während der Sauerstoff dieser Säure, sowie der, welcher bei der Zersetzung des Wassers entsteht, sich mit den übrigen phosphorigen Säuren verbindet und diese in Phosphorsäure überführt.

§. 166. Man stellt häufig die phosphorige Säure dadurch dar, daß man Chlor in Gegenwart von Wasser auf Phosphor wirken läßt. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Boden eines Probirglases (Fig. 86) eine gewisse Menge Phosphor und darüber eine Schicht Wasser; man erhält dieses Probirglas in einem Wasserbade auf eine Temperatur von 40 bis 50°, damit der Phosphor flüssig bleibe. Das Chlor wird dem Phosphor durch ein Leitungsrohr zugeführt, welches bis auf den Boden des Probirglases hinabreicht. Das Chlor verbindet sich anfangs mit dem Phosphor, allein das Phosphorchlorür wird in Berührung mit Wasser unmittelbar nach seiner Entstehung in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

Fig. 86.



Nichts desto weniger ist es schwer, auf diese Weise vollkommen

reine phosphorige Säure darzustellen, weil ein Ueberschuß von Chlor die phosphorige Säure bei Gegenwart von Wasser sehr schnell in Phosphorsäure überführt.

Unterphosphorige Säure PO.

§. 167. Wird Phosphor mit einer Lösung von Kali, Natron, Baryt oder mit Kalkmilch gekocht, so zersetzt sich das Wasser. Phosphorwasserstoff wird gasförmig frei, und es bildet sich mit derjenigen Base, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, ein unterphosphorigsaures Salz. Eine ähnliche Einwirkung findet statt, wenn man Phosphorcalcium oder Phosphorbaryum durch Wasser zersetzt.

Die freie unterphosphorige Säure läßt sich leicht mittelst unterphosphorigsaurem Baryt darstellen: es reicht hin, den Baryt durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure niederzuschlagen. Man kann hierauf die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abdampfen, ohne daß eine Zersetzung stattfindet; allein die Lösung krystallisirt in keinem Falle. Erhitzt man die syrupdicke Flüssigkeit noch mehr, so zersetzt sich die unterphosphorige Säure, und es entwickelt sich nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, während Phosphorsäure im Rückstande verbleibt.

Die unterphosphorige Säure hat große Verwandtschaft zum Sauerstoff; sie reducirt eine große Anzahl metallischer Oxyde, z. B. Quecksilber und Kupferoxyd; sie zersetzt die concentrirte Schwefelsäure unter dem Einflusse geringer Erwärmung; es entwickelt sich schwefligsaures Gas und Schwefel scheidet sich aus. Die unterphosphorige Säure bildet mit den Basen bestimmte Salze, von denen mehrere sehr gut krystallisiren. Man erhält sie leicht durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryts mittelst löslichem schwefelsaurem Salze.

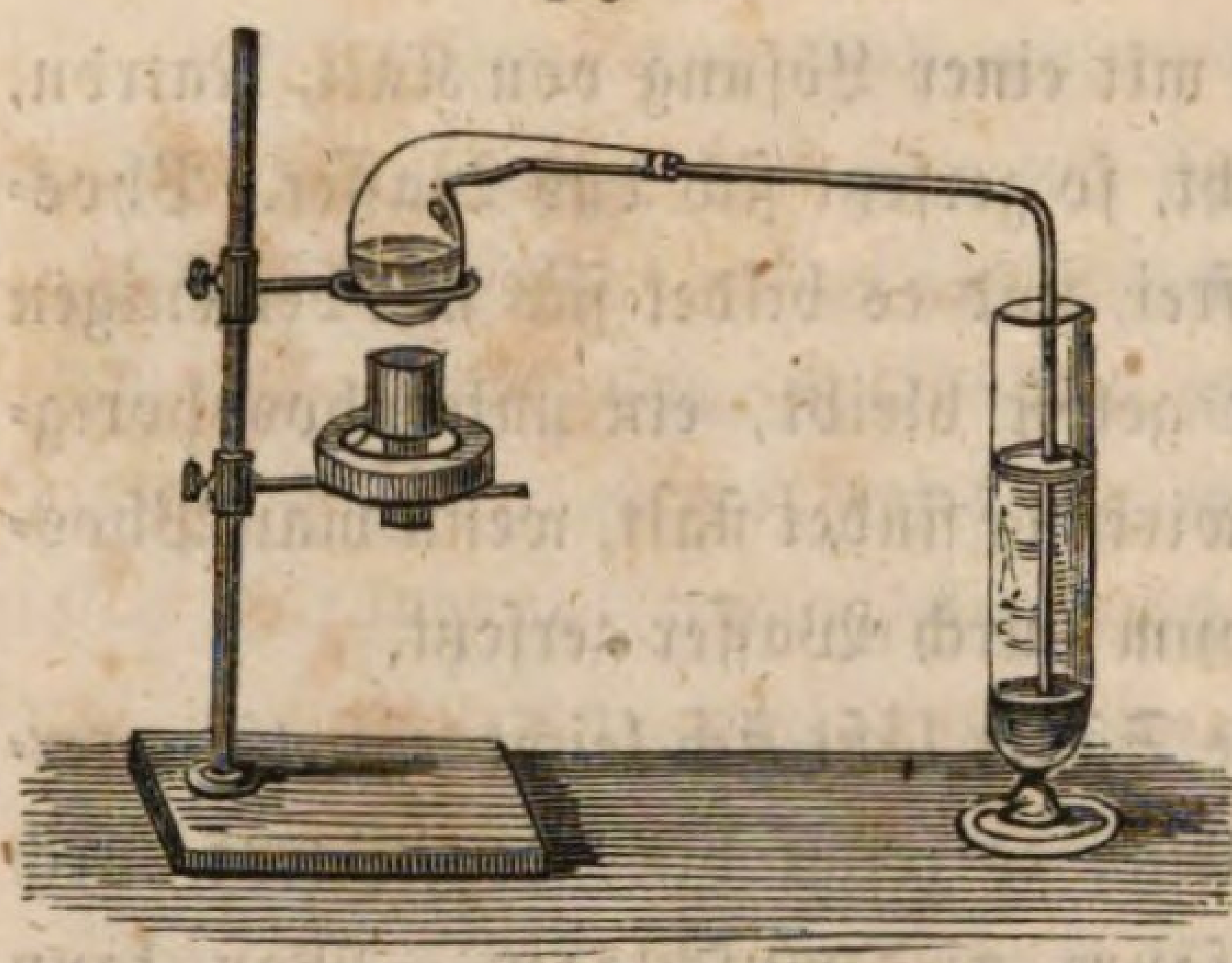
Phosphoroxyd.

§. 168. Wenn man in einem kleinen Schälchen Phosphor in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt, so bleibt immer nach der Verbrennung ein rother Rückstand, der aus Phosphoroxyd

besteht und weniger Sauerstoff enthält, als die unterphosphorige Säure. Allein dieses Product ist nicht rein, sondern immer mit viel phosphoriger Säure vermengt.

Man erhält viel reineres Phosphoroxyd, wenn man Phosphor in ein Probirglas (Fig. 87) bringt, welches mit heißem Wasser gefüllt ist, um den Phosphor im geschmolzenen Zustande zu erhalten und in dieses Probirglas bis auf den Boden hinab einen Strom von Sauerstoffgas leitet. Der Phosphor brennt alsdann unter dem Wasser mit Flamme; es erzeugt sich Phosphorsäure, die sich auflöst und Phosphoroxyd, welches in Gestalt rother Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man sammelt diese Flocken auf einem Filter, trocknet sie, sobald sie gut ausgewaschen sind, mittelst feinem Fließpapier und behandelt sie dann mit Schwefelkohlenstoff, welcher den freien, mit Phosphoroxyd gemengten Phosphor auflöst.

Fig. 87.



Das Phosphoroxyd absorbirt sehr schnell den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und verwandelt sich schließlich in Phosphorsäure. Erhitzt man das Phosphoroxyd beim Ausschluß der Luft, so zersetzt es sich in Phosphor und Phosphorsäure.

Ist Phosphor mit einer geringen Menge Phosphoroxyd mechanisch gemengt, so ist er viel leichter entzündlich, als im reinen Zustande. Man erhält dieses Gemenge sehr häufig in den Laboratorien, wenn man alte, in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrte Rückstände schmilzt. Es ist bereits früher bemerkt worden, daß unreiner Phosphor viel leichter entzündlich ist und daß man mit demselben mit noch viel größerer Vorsicht umgehen muß, als mit durchscheinendem Phosphor.

Verbindungen des Arseniks mit dem Sauerstoff.

§. 169. Es sind zwei Verbindungen des Arseniks mit dem Sauerstoff bekannt, von denen die eine der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorsäure entspricht.

Arsenige Säure AsO^3.

§. 170. Wenn Arsenik in einem Strom von atmosphärischer Luft erhitzt wird, so verwandelt es sich in eine weiße Substanz, welche flüchtig ist; diese Substanz ist arsenige Säure. Die arsenige Säure ist ein bedeutender Handelsartikel; man verwendet beträchtliche Massen davon in der Decorationsmalerei, vorzüglich in Verbindung mit dem Kupfer als arsenigsaures Kupferoxyd, welches eine schöne grüne Farbe abgibt.

Man gewinnt die arsenige Säure beim Rösten*) verschiedener Arsenikmetalle wie z. B. Arsenikschwefeleisen, Arsenikschwefelnickel und Arsenikschwefelkobalt. In den meisten Fällen ist der Hauptzweck dieser Behandlung die Gewinnung desjenigen Metalles, welches mit dem Arsenik verbunden ist und dies ist immer der Fall, wenn man Arsenikschwefelkobalt oder Arseniknickelkobalt röstet. Die Mineralien werden gewöhnlich auf der Sohle eines Reverberirofens ausgebreitet, durch welchen ein Strom heißer Luft hindurchstreicht, der durch den Rost in denselben gelangt; der Schwefel verwandelt sich in schweflige Säure, der Arsenik in arsenige Säure. Die schweflige Säure entweicht durch die Esse, während arsenige Säure sich in Canälen verdichtet, welche man zwischen dem Ofen und der Esse anbringt. Um reine arsenige Säure zu erhalten, reicht es hin, bei dieser Operation gewonnene rohe Säure nochmals in thönernen Retorten zu sublimiren.

Die arsenige Säure erscheint frisch bereitet in Gestalt einer glasigen, vollkommen farblosen Masse; allein Stücke derselben werden, wenn sie längere Zeit in atmosphärischer Luft sich selbst überlassen

*) Unter dem Rösten einer Substanz versteht man in der Metallurgie das Erhitzen bei Luftzutritt, um flüchtige Substanzen auszuscheiden und Sauerstoff mit den zurückbleibenden zu verbinden.

bleiben, undurchsichtig und bekommen das Ansehen von Porzellan. Diese Veränderung schreitet langsam von der Oberfläche nach dem Innern des Stückes vor, und wenn man Stücke zerbricht, welche äußerlich ein porzellanähnliches Ansehen zeigen, so findet man, daß sie in ihrem Innern noch vollkommen glasig sind.

Die glasige und die porzellanähnliche Säure sind zwei isomerische Zustände ein und derselben Substanz; man bemerkt keine Veränderung des Gewichts während der Umwandlung; allein es zeigt die arsenige Säure in diesen beiden Modificationen merklich verschiedene Eigenschaften.

Die glasige Säure ist dreimal mehr löslich im Wasser, als die opake Säure und löst sich auch in viel kürzerer Zeit auf.

Die opake Säure verwandelt sich durch langes Kochen mit Wasser in glasige Säure. Ein Liter kochendes Wasser löst ungefähr 110 Gramm glasige arsenige Säure auf.

Unter dem Einfluß von Wasser und einer niedrigen Temperatur verwandelt sich die glasige Säure in opake um; so setzt eine Lösung von glasiger Säure nach Verlauf einiger Zeit arsenige Säure ab, bis sie sich auf den Sättigungspunkt erniedrigt hat, welcher der opaken Säure angehört.

Durch mechanische Zertheilung wird die glasige Säure in opake verwandelt, so daß wenn man glasige Säure zu feinem Pulver zerreibt, man bei diesem Pulver nur die Löslichkeit der opaken Säure findet.

Die arsenige Säure röthet Lackmustinctur, jedoch nur nach Art schwacher Säuren. Die arsenige Säure löst sich viel leichter und in großer Menge in verdünnter Chlorwasserstoffsäure als in reinem Wasser.

Die arsenige Säure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Geruch; wirft man ein Stückchen auf einen heißen Ziegelstein, so verflüchtigt sich dasselbe in Gestalt eines weißen Rauches und verbreitet einen schwach hervortretenden Geruch; wirft man aber ein kleines Stück auf eine glühende Kohle, so bewirkt man sofort einen

starken Geruch nach Knoblauch. Dieser Geruch rührt von metallischem Arsenik her, denn die Kohle hat hierbei einen Theil der arsenigen Säure reducirt.

Arsenikfäure AsO^5.

§. 171. Die Arsenikfäure wird erhalten, wenn man arsenige Säure in einem Ueberschuß von Königswasser kocht; nach dem Kochen verdampft man die Flüssigkeit zum Trocknen um Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu entfernen. Der trockne Rückstand löst sich nur langsam im Wasser, obgleich die Arsenikfäure sich in großer Menge darin auflöst. Wenn man die Lösung einer langsamen Verdampfung unterwirft, so setzt sie große Krystalle ab, welche aus Arsenikfäurehydrat bestehen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht im Wasser, allein die Auflösung von Arsenikfäure erfolgt nur langsam, wenn man ihr durch die Wärme das Krystallwasser entzogen hat. Die Arsenikfäure zersetzt sich bei Rothglühhitze in arsenige Säure, welche sublimirt und in Sauerstoff, welcher frei wird.

Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff.

§. 172. Diese Verbindungen sind sehr zahlreich; man kennt fünf wohl unterschiedene bestimmte Verbindungen und einige andere mehr verwickelte, welche man als Verbindungen der ersteren unter einander betrachten kann. Die fünf wichtigsten Verbindungen sind:

1. Unterchlorige Säure . . . ClO
2. Chlorige Säure . . . . . ClO^3
3. Unterchlorfäure . . . . . . ClO^4
4. Chlorfäure . . . . ClO^5
5. Ueberchlorfäure . . . . . . ClO^7

Wir werden zuerst die Chlorfäure betrachten, welche gleichsam den Ausgangspunkt für alle andern Verbindungen bildet.

Chlorsäure ClO^5.

§. 173. Wenn man Chlor in eine concentrirte Lösung von Kali leitet, bis letztere damit gesättigt ist, so scheiden sich im Verlauf einiger Zeit weiße Krystallblättchen vom chlorsauren Kali ab; die Flüssigkeit enthält viel Chlorkalium und eine geringe Menge von chlorsaurem Kali, die sie in Auflösung zu erhalten vermag. Die Zersetzung findet zwischen 6 Aequivalenten Chlor und 6 Aequivalenten Kali statt. Es bilden sich 5 Aequivalente Chlorkalium KCl und 1 Aequivalent chlorsaures Kali $KO.\ ClO^5$, man hat nämlich die Gleichung

$$6Cl + 6KO = 5KCl + KO.\ ClO^5$$

Man reinigt das chlorsaure Kali dadurch, daß man es in heißem Wasser auflöst; der größte Theil scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder in Krystalle aus.

Mittelst chlorsaurem Kali kann man in der Chlorsäure alle andern Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff darstellen. Um Chlorsäure zu erhalten, gießt man in eine Auflösung von chlorsaurem Kali Fluorkieselwasserstoffsäure im Ueberschuß; es entsteht ein gelatinöser Niederschlag von unlöslichem Fluorkieselkalium und die Chlorsäure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wenn man nur so viel Fluorkieselwasserstoffsäure hinzubrächte, als gerade nöthig ist, um das Kali niederzuschlagen, so würde man die Chlorsäure allein in der Flüssigkeit haben. Allein das Fluorkieselkalium ist ein gelatinöser Niederschlag, welcher in so hohem Grade durchsichtig erscheint, so daß man ihn kaum in der Mitte der Flüssigkeit bemerkt und es folglich unmöglich ist, den Augenblick zu bemerken, in welchem das Kalium vollständig niedergeschlagen ist und man sich also genöthigt sieht, Fluorkieselwasserstoffsäure im Ueberschuß zuzusetzen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält also ein Gemenge von Chlorsäure und Fluorkieselwasserstoffsäure; man sättigt sie mit einer Lösung von Baryt, bis sie eine schwache alkalische Reaction annimmt. Der Baryt bildet ein unlösliches Salz mit Fluorkieselwasserstoffsäure und mit der Chlorsäure ein lösliches Salz. Man verdampft die Flüssigkeit nach der Filtration von Neuem und erhält krystallisirten chlorsauren Baryt.

Man trennt jetzt die Chlorsäure dadurch, daß man den chlorsauren Baryt in Wasser löst und vorsichtig Schwefelsäure zusetzt, solange sich noch ein Niederschlag bildet. Der erzeugte schwefelsaure Baryt wird auf einem Filter abgeschieden und das Filtrat, welches jetzt nur noch Chlorsäure enthält, unter der Luftpumpe eingeengt; man kann es auf diese Weise bis zur Syrupconsistenz einengen.

Zur Concentration der wäßrigen Chlorsäure kann man nicht Wärme anwenden, da sich dieselbe in einer Temperatur, welche 40° übersteigt, schon zersetzt. Es bilden sich hierbei zwei Säuren, von denen die eine mit höherem Sauerstoffgehalt in der Flüssigkeit verbleibt. Es ist dies die Ueberchlorsäure ClO^7; die andere, niedriger oxydirte, ist chlorige Säure ClO^3, welche sich in Form von gelben Dämpfen entwickelt oder je nach der Temperatur sofort in Chlor und in Sauerstoff zersetzt.

Ein Streifchen blaues Lackmuspapier röthet sich beim Eintauchen in eine Auflösung von Chlorsäure in den ersten Augenblicken; allein bald entfärbt es sich eben so vollständig, als sei es in eine Lösung von Chlor getaucht.

Wenn man einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Chlorsäure auf Leinen oder ein Blatt Papier gießt und dies hierauf bei gelinder Wärme trocknet, so fangen die benetzten Stellen Feuer und brennen heftig. Die Chlorsäure entwickelt mit einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure gemengt reichlich Chlor; der Vorgang wird aus folgender Formel ersichtlich:

$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO.$$

Leicht oxydirbare Körper zersetzen die Chlorsäure, indem sie ihren Sauerstoff anziehen; so verwandelt sich z. B. die schweflige Säure in Berührung mit Chlorsäure in Schwefelsäure, die phosphorige Säure in Phosphor.

Ueberchlorsäure ClO^7.

§. 174. Wir haben gesehen, daß, wenn man eine Auflösung von Chlorsäure in der Siedehitze behandelt, sich chlorige Säure oder

Unterchlorsäure entwickelt und daß sich sogleich Ueberchlorsäure bildet, welche in der Flüssigkeit zurückbleibt. Gießt man Schwefelsäure über chlorsaures Kali, so nimmt das Gemenge eine braungelbe Färbung an, es entwickelt sich ein gelbes Gas, Unterchlorsäure und überchlorsaures, sowie zweifach schwefelsaures Kali bilden sich; letztere beiden Salze bleiben im Gefäß zurück. Man muß der Einwirkung durch geringe Temperaturerhöhung entgegen kommen und das Gefäß im Wasserbade erwärmen. Dieser Versuch muß mit der größten Vorsicht angestellt werden, denn die Ueberchlorsäure ist ein außerordentlich detonnirendes Gas und es ist sehr schwer, Explosionen zu vermeiden.

Wir werden auf diese Darstellungsweise zurückkommen, wenn wir uns mit der Unterchlorsäure beschäftigen werden. Das überchlorsaure Kali läßt sich übrigens leicht von doppelschwefelsaurem Kali durch Krystallisationen trennen, denn es ist viel weniger löslich, als letzteres Salz.

Man stellt viel leichter das überchlorsaure Kali auf eine andere Weise dar. Wenn man chlorsaures Kali in einer Glasretorte erhitzt, um Sauerstoffgas darzustellen, so schmilzt die Masse anfänglich und es entwickelt sich eine Zeit lang Sauerstoffgas; allein wenn man nicht die Temperatur fortwährend steigert, so vermindert sich die Flüssigkeit der Masse und es kommt ein Moment, wo sie teigartige Consistenz annimmt; die Entwickelung des Sauerstoffs hört dann auf und beginnt nicht wieder, wenn man nicht die Temperatur erhöht. Das in der Retorte rückständige Salzgemisch besteht aus überchlorsaurem Kali und aus Chlorkalium; man pulvert dasselbe und behandelt es mit einer geringen Menge kaltem Wasser, welches beinahe alles Chlorkalium löst, während das überchlorsaure Kali kaum in Spuren davon gelöst wird. Man nimmt alsdann heißes Wasser, um den Rückstand vollständig aufzulösen; beim Abkühlen krystallisirt der größte Theil des überchlorsauren Kali's. Um dieses Salz in den Laboratorien darzustellen, bedient man sich der Rückstände, welche man bei Bereitung von Sauerstoffgas mittelst chlorsaurem Kali gewonnen hat.

Man stellt die Ueberchlorsäure leicht aus überchlorsaurem

Kali dar, wenn man genau den Weg verfolgt, welchen wir zur Bereitung der Chlorsäure aus chlorsaurem Kali angegeben haben. Da aber die Ueberchlorsäure viel beständiger ist als die Chlorsäure, so hat man nicht nöthig, dieselbe Vorsicht beim Concentriren der verdünnten Lösung zu beobachten; man kann diese mittelst Wärme verdampfen, ja man kann sogar die concentrirte Flüssigkeit in einer Glasretorte destilliren; die ersten Theile, welche übergehen, sind wasserhaltiger. Die Temperatur erhebt sich in der Retorte bis auf 200⁰ und es destillirt eine Säure von der Dichtigkeit 1,65 über; diese Ueberchlorsäure hat hier ihr Maximum der Concentration erreicht. Diese Säure erscheint als farblose Flüssigkeit und röthet stark Lackmustinctur ohne zu bleichen, sie ist viel beständiger als die Chlorsäure, nicht blos unter dem Einflusse der Wärme, sondern selbst bei Gegenwart oxydirender Substanzen; so wirkt sie z. B. nicht auf schweflige Säure in der Kälte ein.

Unterchlorsäure ClO.

§. 175. Wenn man einen Gasstrom durch eine verdünnte Auflösung von Kali leitet, ohne Anwendung von Wärme, so bildet sich nicht chlorsaures Kali, wie dies der Fall ist, wenn man eine concentrirte Lösung und höhere Temperatur anwendet, sondern man erhält eine Flüssigkeit, welche im höchsten Grade die Eigenschaft besitzt, organische Farbstoffe zu bleichen; und enthält Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali. Die Zersetzung findet zwischen 2 Aequivalenten Chlor und 2 Aequivalenten Kali statt; sie wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

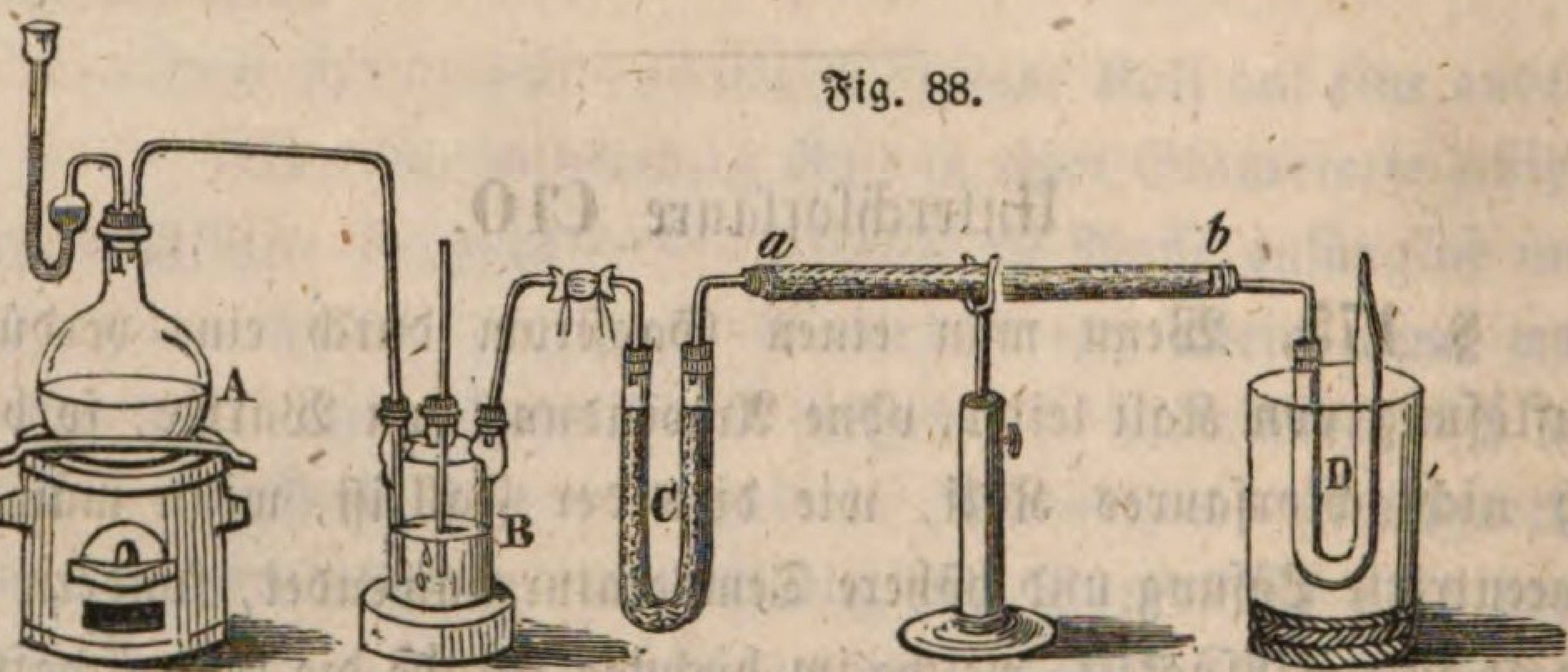
$$2KO + 2Cl = KO.\,ClO + KCl.$$

Ersetzt man das Kali durch Kalkmilch, so erhält man unterchlorigsauren Kalk. Diese Producte haben eine große Wichtigkeit in den Gewerben erlangt, denn man bedient sich derselben zum Bleichen von Geweben, man nennt sie häufig Bleichsalze oder entfärbende Chlorverbindungen. Man stellt die unterchlorige Säure in wäßriger Auflösung auf folgende Weise dar: in eine große Flasche, welche

Chlorgas enthält, bringt man fein geriebenes in Wasser suspendirtes rothes Quecksilberoxyd; man verstopft die Flasche und schüttelt sie, das Chlorgas wird rasch absorbirt, es bildet sich unlösliches Quecksilberoxydchlorür und unterchlorige Säure, welche sich im Wasser auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur unterchlorige Säure.

Allein man kann die unterchlorige Säure auch wasserfrei erhalten, es reicht hin, einen Strom von trocknem Chlorgas durch eine Glasröhre *a b* streichen zu lassen (Fig. 88), welche Quecksilber enthält; man muß während der Einwirkung eine Temperaturerhöhung zu vermeiden suchen und umgibt zu diesem Zweck die Röhre *a b* mit Eis oder kaltem Wasser. Es bildet sich ebenfalls Quecksilberchlorür, wobei ein orangegelbes Gas frei wird, welches man dadurch verdichten kann, daß man es in eine mittelst eines Kältegemisches aus Eis und Salz abgekühlte Glasröhre leitet. Es ist wichtig, daß die Temperatur sich nicht während der Einwirkung erhöht; ohne diese

Fig. 88.



Vorsicht würde sich die unterchlorige Säure vollständig zersetzen und nur eine Sauerstoffgasentwickelung stattfinden.

Das Quecksilberoxyd, welches am besten hierzu taugt, ist dasjenige, welches man erhält, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid mit überschüssigem Kali zersetzt; der erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen und bis etwa auf 300° erwärmt.

Die unterchlorige Säure bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei + 20° kocht und orangegelbe Dämpfe ausstößt. Das Wasser löst davon das 200fache seines Volumens auf und nimmt eine schöne gelbe Farbe an. Die Dämpfe der unterchlorigen Säure

detonniren in einer weniger hohen Temperatur. Die unterchlorige Säure besitzt in ihrer wäßrigen Auflösung eine sehr starke Oxydationskraft; sie zersetzt die Auflösungen von Bleichlorür und Manganchlorür, aus welchem sie Bleisuperoxyd oder Manganoxyd niederschlägt. Die Auflösung des Chlors zeigt diese Wirkung nur unter dem directen Einfluß der Sonnenstrahlen. Wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine concentrirte Lösung von unterchloriger Säure gießt, so erhält man eine reichliche Chlorentwickelung; vermengt man jedoch beide Flüssigkeiten mit einander wenn sie stark abgekühlt sind, so entwickelt sich kein Chlor, es verbindet sich mit dem Wasser und bildet Chlorhydrat, so daß dadurch die Flüssigkeit zu einer festen Masse gesteht.

Chlorige Säure ClO^2.

§. **176.** Wenn man chlorsaures Kali mit Salpetersäure behandelt, so löst sich ersteres in derselben und man erhält eine farblose Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht über 50 bis 60° steigt; gießt man jedoch salpetrige Säure in die Flüssigkeit oder leitet man Stickoxydgas in sie hinein, so findet augenblicklich eine Einwirkung statt und es entwickelt sich chlorige Säure als gelbes Gas. Die einfachste Weise die Säure darzustellen ist die, daß man ein Gemenge von chlorsaurem Kali, von Salpetersäure und von arseniger Säure erhitzt. Die arsenige Säure verwandelt die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche letztere auf die Chlorsäure einwirkt, ihr Sauerstoff entzieht und sie dadurch in chlorige Säure umwandelt. Der Versuch geschieht auf folgende Weise:

Man nimmt

3 Theile arsenige Säure
4 Theile chlorsaures Kali

und pulverisirt diese beiden Substanzen mit einander; man rührt das Gemenge mit Wasser zu einem Teig an und fügt ein Gemenge von

12 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure und
4 Theilen Wasser hinzu.

Das Ganze wird in einen Kolben gebracht und dieser bis an

den Hals damit gefüllt, worauf man das Gemisch vorsichtig auf einem Wasserbade erwärmt.

Die chlorige Säure ist ein gelbgrünes Gas, welches sich nicht in einem Kältegemisch aus Eis und Salz zu einer Flüssigkeit verdichten läßt. Das Wasser löst davon sein fünf- bis sechsfaches Volum auf und nimmt dabei eine goldgelbe Farbe an.

Unterchlorsäure ClO^4.

§. 177. Man erhält diese Verbindung, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf chlorsaures Kali wirken läßt; allein dieser Versuch verlangt große Vorsicht, denn die Unterchlorsäure detonnirt mit äußerster Heftigkeit, daß dadurch der ganze Apparat zertrümmert werden kann.

Man läßt die Säure vorzugsweise auf geschmolzenes chlorsaures Kali einwirken. Dieses Salz wird gröblich zerstoßen und in eine Glasröhre, die an einem Ende verschlossen ist (Fig. 89) gebracht, hierauf wird die Schwefelsäure in die Röhre gegossen und an ihrem offenen Ende eine umgebogene Leitungsröhre befestigt, welche bis auf den Boden einer kleinen wohlgetrockneten Flasche reicht. Man erwärmt die gefüllte Röhre in einem Wasserbade langsam und mit größter Vorsicht. Es ist wichtig, die Röhre nicht so weit in das Wasserbad reichen zu lassen, daß das Wasser mit dem Inhalte derselben in gleichem Niveau steht, denn in diesem Falle entsteht leicht eine Explosion, es entwickelt sich ein gelbes Gas, welches man nicht über Quecksilber auffammeln kann, da dieses Metall augenblicklich zersetzt werden würde, ebenso wenig, wie das Wasser hierzu tauglich ist, da es eine große Menge von diesem Gase auflöst. Wenn man dieses Gas in eine mittelst eines Kältegemisches abgekühlte trockene Flasche leitet, so erhält man die Unter-

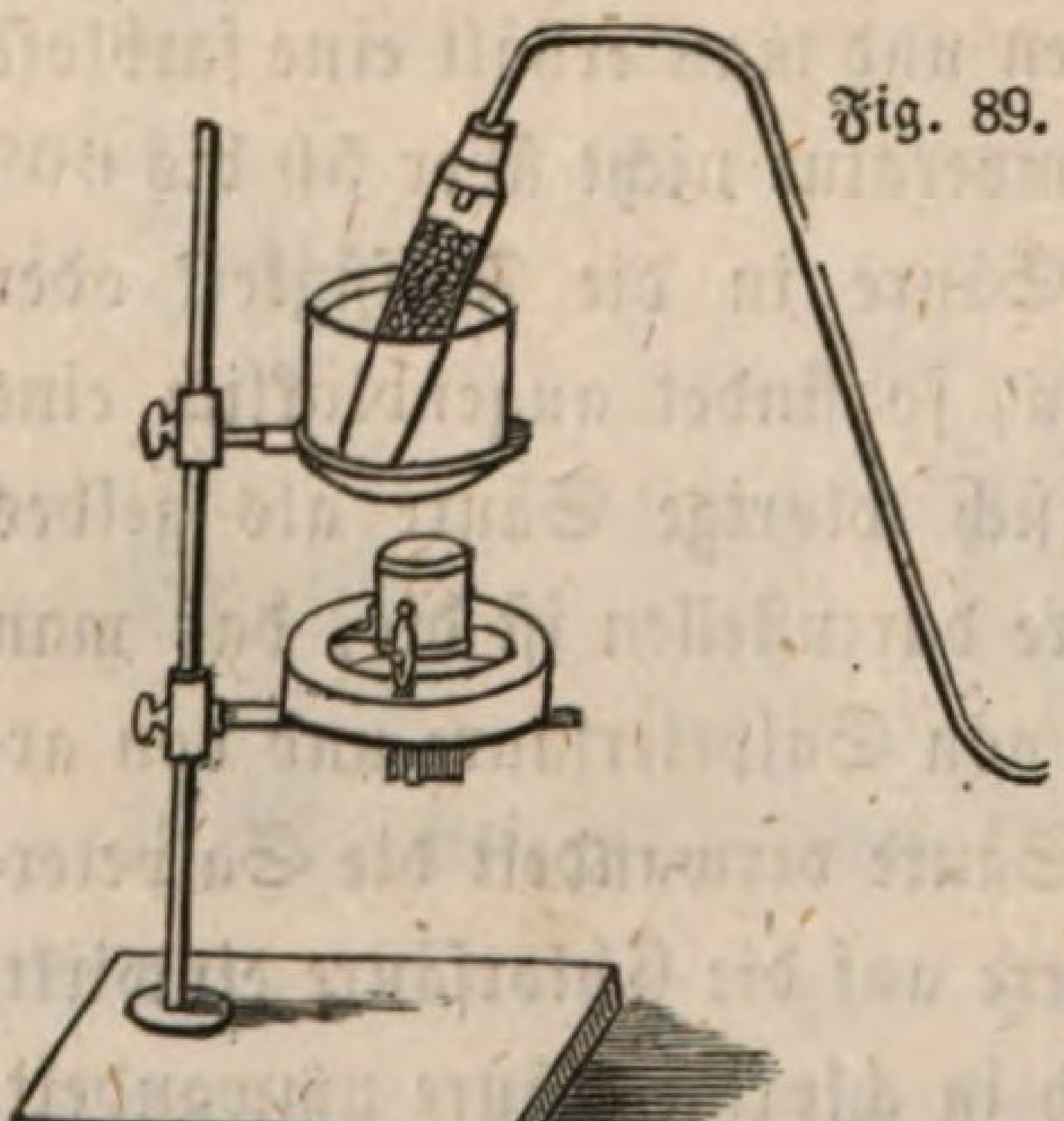


Fig. 89.

chlorsäure in Gestalt einer rothen Flüssigkeit, welche bei + 20° siedet. Die Unterchlorsäure detonnirt mit großer Heftigkeit, selbst im flüssigen Zustande. Wasser löst sein 20faches Volum davon auf.

Verbindung des Broms mit dem Sauerstoff.

§. 178. Das Brom kann wahrscheinlicher Weise in mehreren Verhältnissen Verbindungen mit dem Sauerstoff eingehen, allein man kennt gegenwärtig nur erst eine einzige Verbindung Bromsäure, BrO^3, welche der Chlorsäure ClO^5 entspricht.

Bromsäure BrO^5.

§. 179. Die Bromsäure erhält man aus bromsaurem Kali.

Man stellt das bromsaure Kali dadurch dar, daß man Brom tropfenweise in eine concentrirte Lösung von Kali gießt, solange noch eine neu hinzugefügte Quantität Brom sich darin auflöst. Man läßt die Lösung eine Zeit lang kochen und es setzen sich beim Abkühlen der Flüssigkeit kleine Krystalle von bromsaurem Kali ab. Man stellt hierauf die Bromsäure ganz auf ähnliche Weise dar, wie wir sie bei der Bereitung der Chlorsäure aus chlorsaurem Kali angegeben haben. Die verdünnte Lösung der Bromsäure kann durch gelindes Erwärmen bis zur Syrupconsistenz eingeengt werden; treibt man jedoch die Verdampfung weiter, so zersetzt sich die Bromsäure.

Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff.

§. 180. Man kennt drei Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff.

1. Unterjodsäure JO^4
2. Jodsäure . . . JO^5
3. Ueberjodsäure JO^7

Wir werden nur die beiden letzteren hier betrachten.

Jodsäure JO^5.

§. 181. Man erhält die Jodsäure durch Erhitzen von Jod mit der stärksten Salpetersäure. Ist das Jod vollständig verschwunden, so läßt man die Flüssigkeit abkühlen. Der größte Theil der Jodsäure scheidet sich dann in Gestalt von Krystallen aus.

Man kann ebenfalls Jodsäure aus jodsaurem Kali darstellen. Zu diesem Zweck wird dieses Salz dadurch bereitet, daß man nach und nach Jod in eine kochende Lösung von Kali bringt, solange sich noch von ersterem darin auflöst. Es scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle von jodsaurem Kali aus, während jodsaures Kali in Auflösung verbleibt; der Vorgang ist dem ähnlich, welcher beim chlorsauren Kali unter ähnlichen Umständen stattfindet. Man löst jodsaures Kali in heißem Wasser auf und gießt in die concentrirte und kochende Auflösung Chlorbaryum. Es bildet sich ein Niederschlag von jodsaurem Baryt, welchen man gut auswäscht und nachher in der Wärme durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich unlöslicher schwefelsaurer Baryt erzeugt, während sich beim nachherigen Abdampfen des Filtrats Krystalle von Jodsäure in demselben abscheiden.

Die krystallisirte Jodsäure enthält 1 Aequivalent Wasser. Erhitzt man diese Krystalle, so verlieren sie anfangs wenig Wasser, zersetzen sich jedoch bald in Jod und in Sauerstoff. Die krystallisirte Jodsäure hat die Formel $JO^5 + HO$.

Ueberjodsäure JO^7.

§. 182. Wenn man einen Strom von Chlor in jodsaures Natron leitet, zu welchem man etwas kohlensaures Natron gesetzt hat und diese Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhält, so scheiden sich beim Erkalten derselben seidenglänzende Krystallbüschel von überjodsaurem Natron ab.

Man löst das überjodsaure Natron in Salpetersäure und setzt salpetersaures Silber zur Lösung; es schlägt sich überjodsaures Silberoxyd nieder, weil dasselbe geringe Löslichkeit hat. Es wird in

kochender Salpetersäure aufgelöst; beim Erkalten scheiden sich von Neuem Krystalle von überjodsaurem Silberoxyd ab. Das überjodsaure Silberoxyd zersetzt sich bei Behandlung mit Wasser in basisches überjodsaures Silberoxyd, welches zurückbleibt, während Ueberjodsäure sich auflöst. Die eingedampfte Lösung gibt Krystalle der Ueberjodsäure, diese Krystalle schmelzen bei 130°; in höherer Temperatur verlieren sie anfänglich Krystallwasser und zersetzen sich alsdann bald, wobei sie sich zunächst unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Jodsäure verwandeln, welche letztere sich selbst in Sauerstoff und in Jod zersetzt.

Verbindung des Bor mit dem Sauerstoff.

Borsäure BO^3.

§. 183. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Bor mit dem Sauerstoff: die Borsäure. Diese Säure findet sich in der Natur sowohl in freiem Zustande, als auch in Verbindung mit dem Natron und bildet ein Salz, welches in den Künsten und Gewerben den Namen Borax führt.

An einigen Orten von Toscana, welche man mit dem Namen Maremmen bezeichnet hat, steigen fortwährend aus Spalten des Bodens Gas- und Dampfströme empor, die man suffioni genannt hat und geringe Mengen Borsäure enthalten. Um diese Mündungen der Ausströmung herum bilden sich kleine Wassertümpel (lagoni), in welchen sich die Borsäure concentrirt. Diese Wässer geben bei ihrer Verdampfung rohe Borsäure, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt.

Man stellt häufig in den Laboratorien Borsäure aus Borax dar, welcher letztere sehr rein im Handel vorkommt. Zu diesem Zweck löst man 4 Theile Borax in 2½ Theil kochendem Wasser auf und fügt so lange Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis die Flüssigkeit stark Lackmus röthet. Beim Abkühlen krystallisirt die Borsäure in dünnen Blättchen. Man läßt diese Krystalle gut abtropfen und wäscht sie mit wenig Wasser aus. Will man vollkommen reine Borsäure

erhalten, so muß man sie von Neuem in kochendem Wasser lösen und nochmals krystallisiren lassen.

Die krystallisirte Borsäure bildet farblose Blättchen, welche 43,6 Procent Krystallwasser enthalten; werden die Krystalle der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so schmelzen sie anfangs in ihrer Krystallmasse, welche alsdann verdampft; erhitzt man die Masse bis zum Rothglühen, so schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer vollkommen durchsichtigen Blase erstarrt. Zwischen dem vollkommen flüssigen und dem festen Zustande durchwandert die Borsäure alle Zwischenstufen des teigartigen Zustandes. Sie krystallisirt nicht auf dem Wege der Schmelzung, wie alle Substanzen, welche diese Eigenschaft zeigen, so daß sie nach dem Erstarren vollkommene Durchsichtigkeit beibehalten kann, allein diese Durchsichtigkeit bewahrt sie sich nicht für immer, sondern sie wird, selbst wenn man sie in hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahrt, nach und nach opak; ihre kleinsten Theilchen streben sich bei gewöhnlicher Temperatur nach den Gesetzen der Krystallisation zu ordnen, welche in dieser Temperatur herrschen, wodurch eine Menge kleiner Risse entstehen, welche bald die Durchsichtigkeit zerstören. Die geschmolzene Borsäure bedeckt sich, der atmosphärischen Luft preisgegeben, sehr bald mit einem Pulver. Dies hat seinen Grund darin, daß die wasserfreie Borsäure Wasser aus der Luft anzieht und sich in Borsäurehydrat verwandelt.

100 Theile Wasser lösen 2 Theile krystallisirte Borsäure bei einer Temperatur von 10^{0} auf und 8 Theile bei einer Temperatur von 100^{0}. Eine in der Siedehitze gesättigte Lösung scheidet demnach $^{3}/_{4}$ ihrer Säure aus, wenn sie sich auf gewöhnliche Temperatur abkühlt.

Die Auflösung der Borsäure hat einen schwachsauren Geschmack; sie röthet Lackmustinctur nur nach Art schwacher Säuren, wobei sie Weinroth erzeugt; die Borsäure verdrängt jedoch schon in der Kälte die Kohlensäure aus ihren Auflösungen. Auf trockenem Wege verdrängt die Borsäure selbst die stärksten Säuren; dieses hat seinen Grund in ihrer großen Beständigkeit, denn sie geräth selbst bei der Weißglühhitze noch nicht in's Sieden. Allein es ist bei dieser

Temperatur die Tension ihrer Dämpfe beträchtlich genug geworden, so daß sie, wenn dieselbe Temperatur länger anhält, in derselben vollständig verdampft. In der Rothglühhitze verdrängt die Borsäure die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen.

Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoff.

Kieselsäure SiO^3.

§. **184.** Man kennt nur eine einzige Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoff: die Kieselsäure. Diese Säure, recht häufig aber auch Kieselerde genannt, ist eine der am meisten verbreiteten Substanzen auf der Erdoberfläche, im freien Zustande bildet sie den Bergkrystall, den Quarz, die quarzigen Sandarten, die Sandsteine u. s. w. In Verbindung mit der Thonerde, dem Kali oder Natron, dem Kalke und dem Eisenoxyde bildet sie eine große Zahl häufig auftretender Mineralien, aus welchen hauptsächlich der Granit, der Thonschiefer u. s. w. besteht, mit einem Wort alle Gebirgsarten, welche nicht kalkiger Natur sind, haben die Kieselsäure als Hauptbestandtheil.

Der farblose und durchsichtige Bergkrystall zeigt uns vollkommen reine krystallisirte Kieselsäure. Der Bergkrystall ist von beträchtlicher Härte und ritzt Glas; seine Dichtigkeit ist 2,6. Die höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen reichen nicht hin, um den Bergkrystall zu schmelzen; vor dem Knallgasgebläse schmilzt er jedoch zu glasigen Kugeln.

Der Bergkrystall kann, ohne Veränderung zu erleiden, in gewöhnlicher Temperatur mit allen Reagenzien in Berührung gebracht werden, von denen man nur die Fluorwasserstoffsäure ausnehmen muß, welche, wie wir bald sehen werden, ihn heftig angreift. Das kaustische Kali wirkt ebenfalls, jedoch nur in erhöhter Temperatur auf ihn ein. Man kann die Kieselsäure leicht im amorphen Zustande erhalten; sie zeigt dann mehr charakteristische Eigenschaften. Man schmilzt zu diesem Zweck in einem Platintiegel 1 Theil fein gepulverten Quarz und 4 Theile kohlensaures Natron oder Kali. Ein Theil der Kohlensäure wird ausgetrieben und es bildet sich kiesel-

saures Kali. Die geschmolzene Masse löst sich, wenn man sie lange genug mit Wasser in höherer Temperatur behandelt, vollständig darin auf. Verdünnt man die Flüssigkeit mit einer großen Menge Wasser, so scheidet sich alsdann, wenn Chlorwasserstoffsäure bis zur starksauren Reaction zugesetzt wird, die Kieselsäure vom Kali ab und ist in der Flüssigkeit in Form einer durchsichtigen Gallerte suspendirt, welche man nicht durch das Filtrum abscheiden kann. Man muß die mit Säure gesättigte Flüssigkeit zur Trockniß abdampfen und den Rückstand mit kochendem Wasser behandeln. Die Kieselsäure scheidet sich alsdann in Gestalt einer gelatinösen zusammenhängenden Masse aus, welche vollständig durch das Filtrum zurückgehalten werden kann. Diese Kieselsäure bildet nach dem Trocknen ein weißes und sehr leichtes Mehl, welches jedoch nach stärkerem Glühen äußerst hart wird.

Die Kieselsäure setzt sich bisweilen in Gestalt einer durchsichtigen und zusammenhängenden Gallerte ab, wenn man gewisse Substanzen, welche Kieselsäure in Verbindung haben, einer langsamen und freiwilligen Zersetzung überläßt. So verliert z. B. der Kieseläther, wenn er in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, nach und nach seinen Aether, während die Kieselsäure in Gestalt einer vollkommen durchsichtigen Gallerte zurückbleibt, welche mit der Zeit eine große Härte erlangt, ohne dabei ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff.

§. 185. Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff mehrere Verbindungen, wir wollen hier nur die drei wichtigsten derselben betrachten.

1. Kohlensäure CO^2
2. Kohlenoxyd CO
3. Oxalsäure C^2O^3

die beiden ersten sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die dritte hat noch nicht im freien Zustande erhalten werden können, und man kennt sie nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen.

Kohlensäure. CO^2

§. 186. Wenn man Kohlenstoff in freier Luft oder in Sauerstoff verbrennt, so verwandelt er sich in Kohlensäure; man erhält jedoch kohlensaures Gas am einfachsten und in so beträchtlichen Massen, als man nur immer will, wenn man kohlensauren Kalk, der sich in der Natur sehr verbreitet findet, durch eine starke Säure zersetzt. Unser gewöhnlicher Kalkstein, die Kreide, der Marmor, die Muschelschalen bestehen der Hauptsache nach aus kohlensaurer Kalkerde. Der Marmor der Bildhauer ist sehr reine kohlensaure Kalkerde.

Um Kohlensäure darzustellen bringt man Marmorstückchen in eine zweihalsige Flasche *A* (Fig. 90) und gießt darüber Wasser. Man schüttelt die Flasche einige Augenblicke, um mittelst des Wassers die an den Kalkstücken haftende Luft zu entfernen. An der einen Oeffnung *a* der Flasche bringt man ein Gasleitungsrohr an, während man in der anderen Oeffnung *b* ein bis auf den Boden der Flasche hinabreichendes Trichterrohr befestigt, durch welches man Chlorwasserstoffsäure eingießt. Sobald die Säure mit dem Marmor in Berührung kommt, merkt man in heftiges Aufbrausen, welches durch die Kohlensäureentwickelung erzeugt wird.

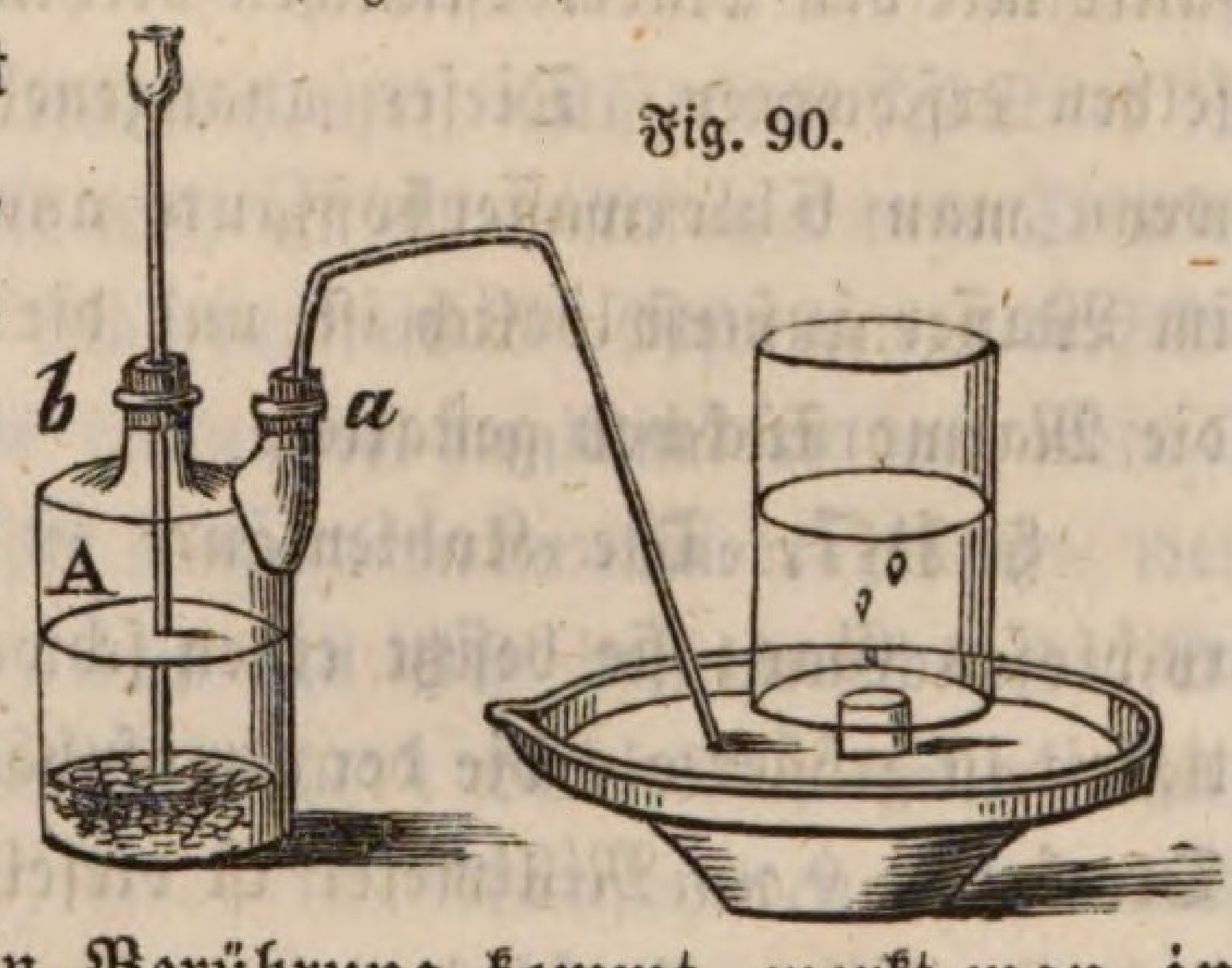


Fig. 90.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung versinnlicht.

$$CaO.CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2.$$

Es bildet sich also Kohlensäure, welche in Gasgestalt frei wird und über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden kann; ferner Chlorcalcium, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und endlich Wasser, welches sich mit dem in der Flasche bereits vorhandenen vereinigt. Es ist nöthig, daß man erst eine beträchtliche Quantität Gas entweichen läßt, ehe man dasselbe auffammelt, wenn man vollkommen reine Kohlensäure haben will; denn es ist nöthig, daß das Gas, welches fortwährend sich entwickelt, die im oberen Theile des

Apparats befindliche Luft, so wie diejenige, welche die innern Räume des Marmors erfüllt, erst vollständig verdrängt. Das kohlensaure Gas ist rein, wenn es vollständig von einer Kalilösung absorbirt wird; man bringt die Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen durch die Trichterröhre ein und fügt nur dann eine neue Menge hinzu, wenn die Gasentwickelung anfängt schwächer zu werden.

Man kann die Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelsäure ersetzen; die Zersetzung entspricht dann folgender Formel

$$CaO.CO^2 + SO^3 = CaO.SO^3 + CO^2$$

Es bildet sich also in diesem Falle Kohlensäure und schwefelsaurer Kalk. Der schwefelsaure Kalk ist sehr wenig im Wasser löslich, der größte Theil desselben scheidet sich in Gestalt äußerst kleiner krystallinischer Blättchen aus, welchen die Berührung der Schwefelsäure mit den Marmorstückchen verhindern und die Einwirkung derselben erschweren. Dieser unangenehme Umstand findet nicht statt, wenn man Chlorwasserstoffsäure anwendet, weil das Chlorcalcium im Wasser äußerst löslich ist, und die freie Einwirkung der Säure auf die Marmorstückchen gestattet.

§. **187.** Die Kohlensäure ist ein farbloses und beinahe geruchloses Gas; sie besitzt einen schwachsauren Geruch. Ihre Dichtigkeit ist größer als die der atmosphärischen Luft; bei 0^0 und einem Druck von 0,760 Millimeter ist dieselbe 1,529, ein Liter Gas wiegt unter denselben Umständen 1,977 Gramm.

Die Kohlensäure wird unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei einer Temperatur von 0^0 flüssig, bei einer Temperatur von -10^0 reicht ein Druck von 27 Atmosphären hin, und bei einer Temperatur von -30^0, welche man leicht mittelst eines Kältegemisches aus Eis und krystallisirtem Chlorcalcium hervorzubringen im Stande ist, bewirkt ein Druck von 18 Atmosphären das Flüssigwerden der Kohlensäure. Wenn die Temperatur höher als die des schmelzenden Eises ist, so bedarf es eines sehr beträchtlichen Druckes. So wird z. B. bei einer Temperatur von $+30^0$ die Kohlensäure erst unter einem Druck von 73 Atmosphären flüssig.

Die Kohlensäure bildet eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, die sich durch ihre große Ausdehnbarkeit auszeichnet, denn ihr

Ausdehnungscoefficient, der sich sehr mit der Temperatur ändert, ist größer als der der atmosphärischen Luft und letzterer übersteigt schon um vieles die Ausdehnungscoefficienten aller Flüssigkeiten, welche wir bei gewöhnlicher Temperatur prüfen können.

Die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure ist auf Wasser von 0° bezogen, bei — 8° 0,98 und bei + 27° 0,72.

Die flüssige Kohlensäure erstarrt bei — 70°, und bildet dann eine glasige, völlig durchsichtige Masse.

Die Kohlensäure ist im Wasser sehr löslich, denn es nimmt dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr sein gleiches Volum davon auf. Diese Löslichkeit ist jedoch nicht groß genug, als daß man dieses Gas für die gewöhnlichen Versuche nicht könnte über Wasser auffammeln; bei genaueren Versuchen jedoch muß man es über Quecksilber auffammeln.

Die Gewichtsmenge der Kohlensäure, welche sich bei einer bestimmten Temperatur im Wasser löst, vermehrt sich mit dem Drucke, welchem das Gas ausgesetzt ist. Man hat bemerkt, daß ein und dasselbe Volum Wasser ein und dasselbe Volum Kohlensäure auflöst, welches auch die Dichtigkeit des Gases sein möge; oder in andern Worten, welches auch der Druck sein möge, dem das Gas unterworfen ist. So löst z. B. 1 Liter Wasser immer beinahe 1 Liter kohlensaures Gas unter dem Drucke von 1,2,3, ... 10 Atmosphären auf; allein da die Dichtigkeiten des Gases sich in diesem Falle wie 1 : 2 : 3 : ...... 10 verhalten, so werden auch die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure unter einander in demselben Verhältnisse stehen d. h. sich wie 1 : 2 : 3 : ...... 10 verhalten.

Die Auflösung der Kohlensäure röthet Lackmus nach Art der schwachen Säuren, denn die blaue Farbe geht nur in weinrothe über.

Die Kohlensäure löscht brennende Körper aus; ein flammender Span verlöscht augenblicklich, wenn man ihn in dieses Gas taucht. Die Kohlensäure unterhält auch den Athmungsprozeß nicht; ein lebendes Wesen, welches in einen mit Kohlensäure gefüllten Raum gebracht wird, erstickt darin sehr bald. Die Kohlensäure wirkt jedoch nicht schädlich auf die Organe ein; denn es kann eine beträchtliche

Menge in der Luft vorhanden sein, ohne daß die Thiere hiervon stark belästigt würden, vorausgesetzt, daß sie eine hinreichende Menge Sauerstoff vorfinden, um athmen zu können.

Da die Kohlensäure eine viel größere Dichtigkeit hat als die atmosphärische Luft, so kann man dieses Gas aus einem Cylinder in einen anderen bei freiem Zutritt der Luft wie eine Flüssigkeit übergießen, vorausgesetzt, daß die äußere Luft nicht sehr bewegt ist. Zu diesem Versuch nimmt man 2 Cylinder (Fig. 91.) von möglichst gleichem Inhalt; der Cylinder *A* wird über der pneumatischen Wanne mit Kohlensäure gefüllt, worauf man seine Oeffnung mit der Hand unter Wasser verschließt und ihn so heraushebt. Ein Gehülfe reicht den mit Wasser gefüllten Cylinder *B* dar, und man gießt die Kohlensäure aus dem Cylinder *A* in denselben ein, wie aus unserer Figur ersichtlich ist. Man bemerkt, daß in der That ein Uebergießen stattgefunden hat, denn ein flammender Span brennt jetzt im Cylinder *A* fort, während er im Cylinder *B* verlöscht.

Fig. 91.



§. 188. Die Kohlensäure bildet sich unter vielen verschiedenen Umständen; sie ist ein beständiges Product der Verbrennung in unsern Feuerstätten; sie erzeugt sich in großen Mengen durch das Athmen lebender Wesen; alle organische Substanzen zersetzen sich, wenn sie sich in feuchter Luft selbst überlassen bleiben, durch Gährung, Fäulniß und Verwesung und entwickeln Kohlensäure im Ueberfluß. Die thätigen Vulkane endlich ergießen fortwährend Ströme von Kohlensäure in die Atmosphäre. Kohlensäure entwickelt sich selbst an verschiedenen Orten aus Spalten, welche keine feurigen Eruptionen zeigen, aber vor Alters von vulkanischen Ausbrüchen heimgesucht gewesen sind. Es enthalten Quellen an verschiedenen Orten Kohlensäure in Lösung und ihre Wasser sprudeln beim Austreten an die Oberfläche der Erde. Man nennt diese Quellen Sauerbrunnen und ihre Wässer Säuerlinge.

Man stellt gegenwärtig diese Säuerlinge künstlich dar; es reicht

hin, gewöhnliches Wasser unter einem starken Drucke mit Kohlensäure zu sättigen und dieses Wasser sofort in Steinkrüge oder in Glasflaschen zu bringen, welche man hermetisch verschließt, damit die Kohlensäure nicht wieder entweichen könne.

Wenn man das Wasser unter einem Drucke von 10 Atmosphären gesättigt hat, so enthält es eine 10mal größere Menge Kohlensäure als Wasser, welches unter dem Drucke einer Atmosphäre gesättigt worden ist; ein beträchtlicher Theil des aufgelösten Gases würde jedoch in diesem Falle entweichen, wenn man derartiges Wasser in ein Glas gösse. Läßt man kohlensaures Wasser an der Luft stehen, so verliert es nach und nach seine Kohlensäure völlig, und wird wieder gewöhnliches Wasser.

Wenn man kohlensaures Wasser in ein Glas gießt, so sieht man die Gasblasen von den Wänden desselben und wenn der Boden rauh ist, vorzüglich von diesem aus sich entwickeln. Wenn man in die Flüssigkeit einen Körper wirft, welcher, wie z. B. ein Stückchen Brod, viel Unebenheiten enthält, so findet um diesen Körper herum ein sehr lebhaftes Aufschäumen statt. Der Grund der Erscheinung ist folgender: Jedes Molecul der aufgelösten Kohlensäure wird durch die benachbarten Molecule des Wassers zurückgehalten, welche im Innern der Flüssigkeit oder selbst in geringer Entfernung von den Wänden gleichmäßig um die Molecule der Säure gelagert sind. Allein unmittelbar in Berührung mit den Wänden wird das Molecul der Säure in der Flüssigkeit durch diejenigen Wassermolecule zurückgehalten, welche sich auf der einen Seite befinden, während dies auf der andern Seite durch die Wand des Glases geschieht. Es ist aber leicht einzusehen, daß die Wand die Kohlensäuremolecule mit weniger Kraft zurückhalten kann, als die Wassertheilchen es thun würden, deren Stelle sie einnimmt. Die Kohlensäuremoleculchen, welche an den Wandungen abgelagert sind, nehmen also ihren ersten gasförmigen Zustand wieder an. Hat aber einmal eine gewisse Zahl solcher Molecule sich zur Bildung einer Gasblase vereinigt, so wächst diese Blase beim Durchstreichen durch die Flüssigkeit nothwendiger Weise durch Aufnahme der ihr begegnenden Kohlensäuremolecule, denn wenn wir uns die Gasblase in einer ihrer

Stellungen aufgehalten denken, so ist es klar, daß die aufgelösten Kohlensäuremolecule, welche sich unmittelbar an den Wänden des Gefäßes befinden, nur zur Hälfte von den Wassertheilchen zurückgehalten werden, welche die aufgelösten Säuremolecule anderseits zurückhalten, und es werden demnach jene ersteren leichter entweichen, als diese letzteren.

An denjenigen Orten, an welchen die Kohlensäure sich reichlich aus den Spalten des Bodens entwickelt, häuft sich dieselbe nicht selten in vertieften Stellen, in natürlichen Höhlungen und in Grotten, in welchen sich die Luft nicht leicht erneuert, bisweilen beträchtlich an; sie bildet dann auf der Oberfläche des Bodens eine unsichtbare mehr oder weniger dicke Schicht, in welcher die Thiere sterben, wenn sie einige Zeit darin verweilen. Die berüchtigte Hundsgrotte in der Umgebung von Neapel zeigt eine derartige Erscheinung. Erwachsene Menschen können darin ohne Gefahr umhergehen, während ein Hund, dessen Kopf dem Erdboden viel näher ist, sehr bald darin erstickt.

§. 189. Man hat in den letzten Jahren die flüssige Kohlensäure zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen benutzt, deren man sich bediente, um eine Menge gasförmige Substanzen in den flüssigen oder selbst in den festen Zustand überzuführen. Zu diesem Zweck hat man eine Methode erdacht, welche gestattet größere Mengen Kohlensäure flüssig darzustellen.

Es ist klar, daß wenn man den Hahn eines Gefäßes öffnet, in welchem sich flüssige Kohlensäure befindet, diese Flüssigkeit mit großer Gewalt aus dem Gefäße strömt; allein es wird dieselbe sofort bei ihrem Austritt an die Luft einen gasförmigen Zustand annehmen und auf ihrem Wege weiße Nebel verbreiten. Es wird nothwendigerweise in diesem Gasstrome eine beträchtliche Kälte herrschen. Wenn man diesen Strom von kohlensaurem Gase in eine Flasche oder noch besser in eine dünne Blechbüchse leitet, so wird sich ein großer Theil der Kohlensäure verflüchtigen, wobei er die für seine Zustandsänderung nöthige Wärme den Wänden des Gefäßes und zum Theil der noch flüssiggebliebenen Kohlensäure entziehen wird; die Flüssigkeit sinkt hierbei bis auf — 70°, es wird Kohlensäure fest und verdichtet sich in Form eines weißen flockigen Schnees.

Die Kohlensäure kann in diesem schneeigen Zustande viel länger, als im flüssigen aufbewahrt werden; die Verdampfung geht hierbei sehr langsam von statten, weil die schneeige Kohlensäure ein schlechter Wärmeleiter ist; ein Luftthermometer, welches in frei verdampfende schneeige Kohlensäure gesteckt wird, zeigt eine Temperaturerniedrigung von — 78° an. Ein Flocken dieser schneeigen Kohlensäure kann auf die Hand gebracht werden ohne daß dieselbe sehr beträchtliche Kälte empfindet, weil die feste Säure fort und fort von der Hand durch eine Schicht gasförmige Säure getrennt ist, die sich unausgesetzt erneuert und die directe Berührung verhindert; wenn man aber einen Flocken zwischen den Fingern zerdrückt, so hat man eine sehr schmerzhafte Empfindung, als sei sie durch einen heißen Körper erzeugt und die Haut wird wie beim Verbrennen zerstört.

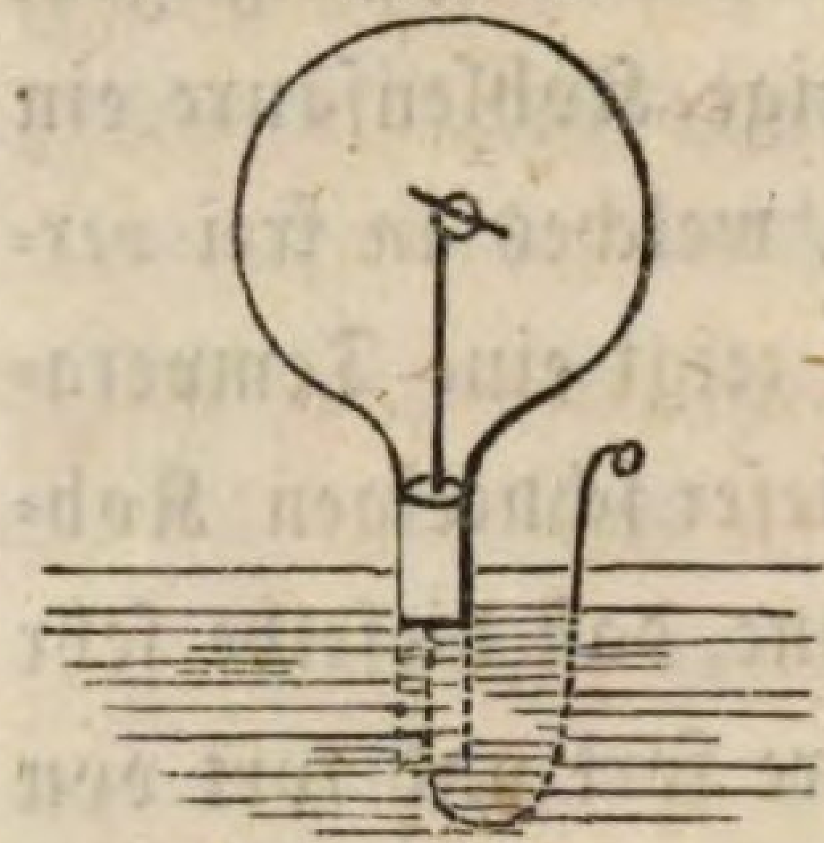
Wenn man eine Flüssigkeit auf feste Kohlensäure gießt, welche sich nicht mit derselben chemisch verbindet, und die in niedriger Temperatur nicht gefriert, so erfolgt eine viel raschere Verdampfung der Säure, weil die dazwischen gelagerte Flüssigkeit die Wärmeleitung beträchtlich vermehrt, und man erhält auf diese Weise ein Kältegemisch von außerordentlicher Wirkung, welche die hineingetauchten Körper sehr stark abkühlt, ohne ihre Temperatur jedesmal mehr zu erniedrigen, als die feste Kohlensäure allein. Wenn dieses Gemisch unter die Luftpumpe gebracht wird, so sinkt bei rascher Verdampfung durch Auspumpen die Temperatur bis auf — 100°.

Man bedient sich gewöhnlich des Aethers, um ihn zu gedachtem Zweck mit der festen Kohlensäure zu vermischen. Mittelst eines Gemisches aus Kohlensäure und Aether kann man ein Kilogramm Quecksilber in wenig Minuten zum Gefrieren bringen, und wenn man in dieses Gemisch eine hermetisch verschlossene Glasröhre taucht, welche flüssige Kohlensäure enthält, so gefriert diese zu einer glasigen, vollkommen durchsichtigen Masse.

§. 190. Es ist leicht die Zusammensetzung der Kohlensäure annähernd in folgender Weise zu bestimmen: man füllt über Quecksilber einen Glasballon von etwa einem Liter Inhalt mit Sauerstoff; derselbe befindet sich in der Fig. 92 dargestellten Stellung. Man bringt in diesen Ballon ein Stück Kohle, welches am Ende eines

starken Platindrahtes befestigt ist; alsdann vereinigt man mittelst einer starken Linse oder eines Brennspiegels die Sonnenstrahlen auf dieses Stück Kohle; es fängt Feuer und verbrennt, wobei es Kohlensäure bildet. Nach Beendigung der Verbrennung läßt man das Gas bis zur ursprünglichen Temperatur sich abkühlen und wird bemerken, daß keine wesentliche Volumveränderung stattgefunden habe.

Fig. 92.



Dies berechtigt zu dem Schlusse, daß die Kohlensäure ein ihr gleiches Volum Sauerstoffgas enthält.

Nun wiegt 1 Volum Kohlensäuregas . . . 1,5290
1 „ Sauerstoffgas . . . . . 1,1056.

In 1,5290 Gewichtstheilen Kohlensäure sind also enthalten 1,1056 Gewichtstheile Sauerstoff und 0,4234 Gewichtstheile Kohlenstoff; was für die Zusammensetzung der Kohlensäure gibt:

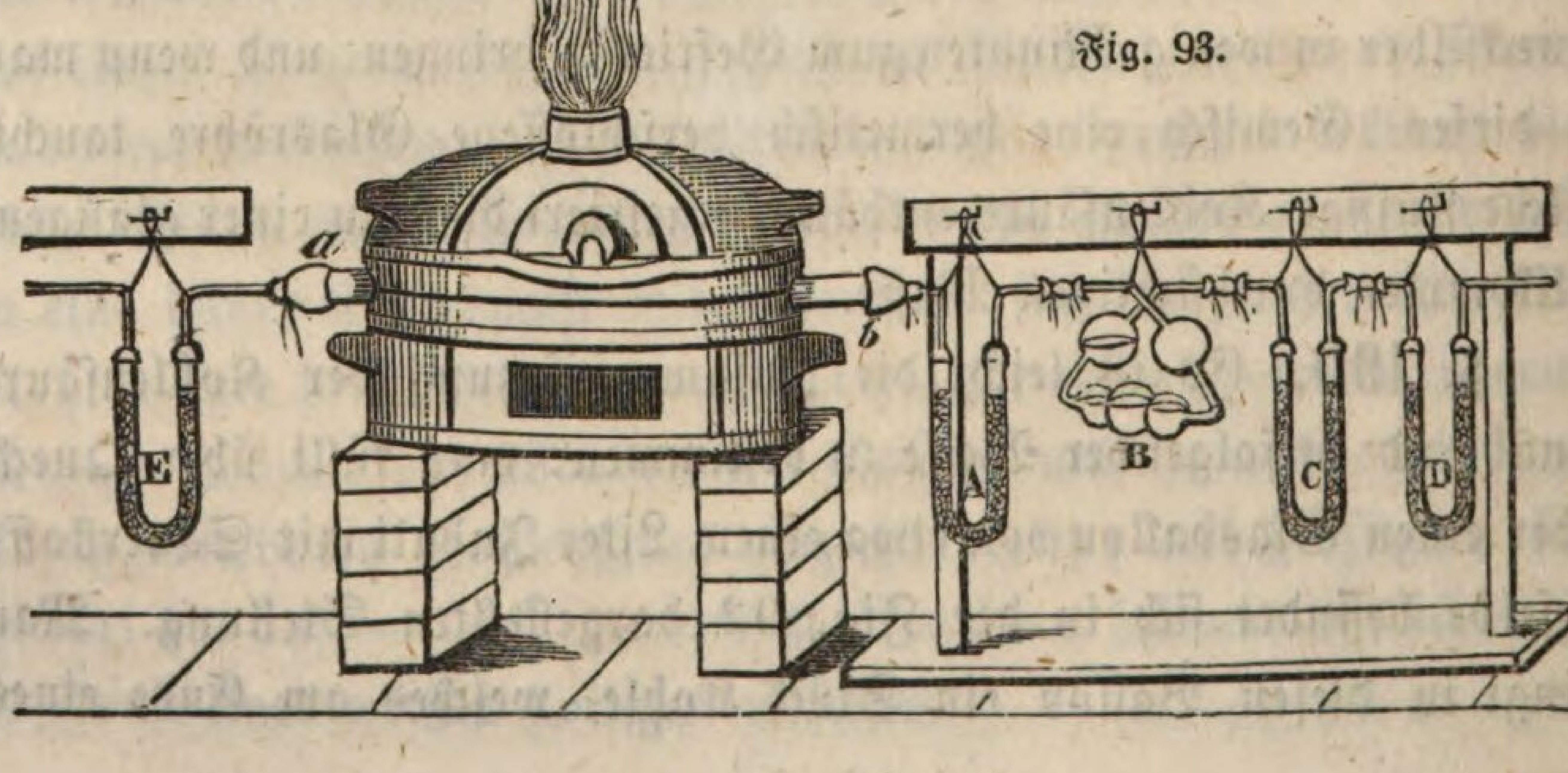
Kohlenstoff . . .	27,68
Sauerstoff . . .	72,32
	100,00.

Allein diese Zusammensetzung ist nur annähernd richtig.

§. 191. Die Zusammensetzung der Kohlensäure wird mit großer Genauigkeit nach folgender Methode ermittelt.

Man nimmt einen Gewichtstheil p sehr reinen Kohlenstoff, z. B. Diamant, man legt dasselbe in einen kleinen Platinnachen und schiebt diesen in eine Porzellanröhre *ab* (Fig. 93), welche in einen Reverberirofen eingelegt wird. Das eine Ende dieser Röhre wird

Fig. 93.



mit einem Apparate in Verbindung gebracht, der vollkommen trockenes Sauerstoffgas entwickelt; das andere Ende des Rohres ist mit einer Reihe von Röhren verbunden, wie man es aus der Figur ersieht.

Die Uförmig gebogene Röhre *A* enthält grobgestoßenen Bimstein, der mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ist.

Der Kugelapparat *B* enthält eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali.

Die Uförmig gebogene Röhre *C* hinter dem Kugelapparate ist mit gröberen Bimsteinstücken gefüllt, die sich in einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali vollgesaugt haben.

Endlich die Röhre *D* enthält ebenfalls Bimsteinfragmente, die mit concentrirter Schwefelsäure genetzt worden sind.

Man hat dieses Röhrensystem *B*, *C* und *D* genau gewogen; ihr Gewicht sei *B*. Der Apparat wird zusammengestellt und die einzelnen Röhren werden mittelst Cautschuc mit einander verbunden. Ist der Apparat mit Sauerstoffgas gefüllt, welches man langsam entwickeln läßt, so erhitzt man das Rohr *ab*, welches den Kohlenstoff enthält, bis zum Rothglühen; derselbe beginnt bald zu verbrennen und sich in Kohlensäure zu verwandeln. Das Kohlensäuregas streicht durch das Röhrensystem *A*, *B*, *C*, *D*. Die Röhre *A* verdichtet die geringe Menge hygroskopische Feuchtigkeit, welche von den inneren Wandungen der Röhre *ab* herrühren kann. Die gebildete Kohlensäure verdichtet sich beinahe vollständig in dem Kugelapparate *B*; jedesmal, wenn die Entwickelung des Gases zu lebhaft wird, was in einem gewissen Moment der Operation nicht immer zu vermeiden ist, kann eine geringe Menge Kohlensäure aus dem Kugelapparate unverdichtet entweichen, und um diese zurückzuhalten, ist die Röhre *C* vorhanden, die eben mit kaustischem Kali befeuchteten Bimstein enthält.

Die Gase, welche durch den Kugelapparat *B* und durch die Röhre *C* streichen, sind vollkommen trocken und die Lösung von kaustischem Kali, welche sich in diesem Apparate befindet, darf nicht zu concentrirt angewendet werden, daß die Tension des Dampfes sehr gering würde, und es werden daher die Gase aus dieser Lösung eine

gewisse Menge Wasserdampf mit fortführen, die das Gewicht dieser Apparate um so viel vermindern würde; allein die letzte Röhre *D* tritt diesem Uebelstande entgegen, indem sie die Gase in den Zustand der ursprünglich vollkommenen Trockenheit zurückführt, ehe sie in die freie Atmosphäre treten.

Man kann befürchten, daß bei dieser Verbrennung des Kohlenstoffs sich eine geringe Menge Kohlenoxydgas befinde, wodurch die Analyse ungenau werden würde. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, füllt man den vorderen Theil der Röhre *a b* mit sehr porösem, frisch ausgeglühtem Kupferoxyde. Das Gasgemenge ist genöthigt, durch dieses Kupferoxyd zu streichen, ehe es in die Absorptionsapparate tritt, und die geringen Mengen Kohlenoxydgas, welche etwa vorhanden sein könnten, werden dadurch nothwendigerweise in Kohlensäure umgewandelt. Man trennt übrigens den das Kupferoxyd enthaltenden Theil des Rohrs durch einen kleinen Asbestknäuel, von denjenigen, in welchem sich der kleine, den Kohlenstoff enthaltende Nachen befindet.

Wenn die Verbrennung des Kohlenstoffs beendigt ist, so läßt man die Entwickelung des Sauerstoffgases noch einige Zeit stattfinden, um sicher zu sein, daß alles gebildete Kohlensäuregas durch die Absorptionsröhren gegangen ist. Man nimmt hierauf den Apparat auseinander und überzeugt sich zunächst, daß der im Nachen befindliche Kohlenstoff völlig verbrannt ist. Sehr häufig findet man einen kleinen Rückstand von unverbrennlicher erdiger Substanz, welche dem Kohlenstoffe mechanisch beigemengt war. Man wiegt diesen Rückstand, welcher einige Milligramme nicht übersteigen darf, und zieht sein Gewicht π vom Gewichte p ab, um genau das Gewicht $(p-\pi)$ zu haben.

Man wägt dann die Apparate *B*, *C*, *D* von Neuem und findet ihr Gewicht P′; es ist leicht einzusehen, daß (P′—P) das Gewicht der erzeugten Kohlensäure gibt; man weiß also, daß ein Gewicht $(p-\pi)$ Kohlenstoff an Kohlensäure (P′—P) gegeben hat.

Man findet also, daß die Kohlensäure enthält:

1	Aequiv.	Kohlenstoff	75,000	27,27
2	„	Sauerstoff	200,00	72,73
1	„	Kohlensäure	275,00	100,00

Dividirt man die Zahl 72,73 durch die Dichtigkeit des Sauerstoffgases 1,1056, und die Zahl 100 durch die Dichtigkeit des Kohlensäuregases 1,5290, so erhält man die beiden Quotienten 65,7 und 65,4, die fast zusammenfallen, und schließt daraus, daß 1 Volum Kohlensäuregas ein gleiches Volum Sauerstoffgas enthält. Die Differenz, welche man zwischen den Zahlen 65,7 und 65,4 bemerkt, rührt davon her, daß das Kohlensäuregas vom Mariotte'schen Gesetze bedeutend abweicht, selbst schon bei dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre. Diese Quotienten würden sich unter einander viel mehr mehren, wenn wir, anstatt die Zahlen 72,73 und 100 durch die resp. Dichtigkeit des Sauerstoffs und der Kohlensäure unter dem Drucke 0,760 Millimeter zu dividiren, sie durch die Dichtigkeiten, welche dieselben Gase unter viel geringerem Drucke, unter dem Drucke von 0,100 Millimeter z. B., dividiren würden.

§. **192.** Wir haben gesagt (§. 62), daß die Luft unserer Atmosphäre eine unveränderliche Zusammensetzung habe und dies eine Folge der wechselseitigen Neutralisation der verschiedenen chemischen Einwirkungen sei, welche einzeln sich unausgesetzt bemühen, diese Zusammensetzung zu verändern. Man kann drei Haupteinwirkungen unterscheiden:

1) diejenige Einwirkung, welche von den unsern Erdkörper zusammensetzenden mineralischen Substanzen herrührt;
2) diejenige, welche von den auf der Oberfläche lebenden Thieren verursacht wird;
3) diejenige, welche die Pflanzen während ihres Vegetationslebens erzeugen.

Der größte Theil der mineralischen Substanzen, aus denen unser Erdkörper zusammengesetzt ist, sind ohne Einwirkung auf die atmosphärische Luft; sie enthalten große Mengen Sauerstoff und scheinen nicht noch mehr davon absorbiren zu können. Einige Mineralien, namentlich die metallischen Schwefelverbindungen, machen hiervon eine Ausnahme; diese absorbiren in Berührung mit feuchter Luft Sauerstoff und verwandeln sich in schwefelsaure Verbindungen. An vielen Orten entströmen der Erde Gase, welche sich mit der Luft vermischen; die Vulkane ergießen täglich in unsere Atmosphäre beträcht-

liche Mengen Gas, in welchen sich wenig Sauerstoff, aber um so mehr Kohlensäure vorfindet. Diese Gase enthalten auch eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure, welche sehr bald durch den Regen dem Boden wieder zugeführt werden. Die Thätigkeit des Erdkörpers bestrebt sich also doch, der atmosphärischen Luft einen Theil ihres Sauerstoffs zu entziehen und ihr Kohlensäure zuzuführen.

Die Respiration der lebenden Wesen besteht schließlich in einer Absorption von Sauerstoff und einem Aushauchen von Kohlensäure. Der größte Theil des Sauerstoffs, welcher hierbei der Luft entzogen wird, findet sich also in der ausgehauchten Kohlensäure wieder; allein ein anderer Theil des Gases verbindet sich mit gewissen Substanzen des thierischen Organismus und führt dieselben in oxydirte Verbindungen über, oder bildet Wasser mit einem Theile des Wasserstoffs, welchen sie diesen Substanzen entzieht. Diese neuen Producte werden nachher im Urin, im Schweiß, in den Fäces u. s. w. ausgeschieden werden. Der Stickstoff der Atmosphäre spielt keine Rolle beim Respirationsprozeß und seine Menge scheint nicht merklich durch diese einzeln dastehende Erscheinung verändert zu werden.

In Bezug auf das Endresultat kann also die Respiration der lebenden Wesen mit einem Verbrennungsprozeß verglichen werden, welche einen Theil des Sauerstoffs der Atmosphäre bindet und Wasser und Kohlensäure erzeugt. Diese Verbrennung erzeugt die Wärme, welche nöthig ist, um den Körper eines jeden Thieres auf einer anscheinend festen Temperatur und häufig höheren zu erhalten, als die der Umgebung ist. Die animalischen Substanzen, welche bei dieser Verbrennung consumirt werden, müssen durch neue ersetzt werden, welche die durch die Verdauung verarbeiteten Nahrungsmittel liefern. Die Menge der in einer gewissen Zeit verbrannten animalischen Substanz ist im Allgemeinen bei einem und demselben gesunden Individuum um so größer, als die Temperatur der Umgebung geringer ist, weil sich mehr Wärme erzeugen muß, um die dem Thiere eigenthümliche Temperatur auf demselben Punkte zu erhalten. Daraus wird ersichtlich, weshalb ein und dasselbe Individuum in kälteren Klimaten mehr als in wärmeren Nahrung bedarf. Die ausgeschwitzte

Feuchtigkeit, welche mehr oder weniger reichlich durch die Haut verdunstet, verursacht eine Abkühlung des Körpers, welchem diese Feuchtigkeit bei seiner Verdunstung viel Wärme entzieht. Die Transpiration verhindert übrigens, daß sich die Temperatur eines Thieres über diejenige erhöht, welche eben seiner Organisation entspricht.

Aus alle dem ersehen wir, daß die Respiration der Thiere in derselben Weise auf die Atmosphäre wirkt, wie die Mineralsubstanzen unserer Erdkruste; sie verringert den Sauerstoffgehalt der Luft und gibt Kohlensäure an sie ab. Es würde unter dem Einflusse dieser beiden Thätigkeiten, wenn sie allein vorhanden wären, sich demnach der Sauerstoff der Luft beständig verringern und die Kohlensäure sich fort und fort anhäufen.

Allein die Einflüsse, welche die Pflanzen auf die Atmosphäre ausüben, sind denen der Thiere geradezu entgegengesetzt. Die Pflanzen entziehen in der That und Wahrheit der Luft ihre Kohlensäure und entwickeln unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Sauerstoffgas. Sie binden auf gleiche Weise Stickstoff, welcher in Verbindung mit ihren näheren Bestandtheilen tritt, und sich vorzüglich in den Früchten und Samen der Pflanzen anhäuft. Die Absorption der Kohlensäure durch die Pflanzen, und das Aushauchen derselben von Sauerstoff unter dem Einfluß des Sonnenlichtes läßt sich sehr einfach durch folgenden Versuch zeigen. Man bringt einen reichlich mit Blättern versehenen Zweig unter eine mit Kohlensäure gefüllte Glasglocke, welche über Wasser steht und den Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Nach Verlauf einiger Zeit ist die Kohlensäure vollständig verschwunden und man findet, anstatt ihrer, in der Glocke eine etwas geringere Menge Sauerstoff.

Die Entwickelung der Pflanzen erfolgt hauptsächlich auf Kosten der aus der Atmosphäre geschöpften gasförmigen Substanzen; ihre Wurzeln entziehen andererseits dem Boden und dem Dünger gewisse Substanzen, namentlich Mineralsalze, welche zum Bestehen der Pflanze unumgänglich nöthig sind. Wir sehen also, daß die Pflanzen fort und fort die zur Ernährung der Thiere nöthigen Stoffe wieder erzeugen, und zwar auf Kosten der Gase, welche letztere in die Atmosphäre ausathmen und auf Kosten der Excremente, welche diese dem

Boden wiedergeben. Unter dem Einfluß dieser chemischen Thätigkeiten, welche sich fortwährend ihre Wirkungen neutralisiren, erhält also die atmosphärische Luft ihre unveränderliche Zusammensetzung.

Kohlenoxyd CO.

§. 193. Man stellt das Kohlenoxydgas dadurch dar, daß man einen Strom von Kohlensäure durch ein langes Porzellanrohr oder wenig schmelzbares Glasrohr leitet, welches Kohlen enthält und bis zum Rothglühen erhitzt ist. Die Kohlensäure verbindet sich in diesem Falle noch mit einer eben so großen Menge Kohlenstoff, als sie bereits enthält. Es ist viel einfacher, fein gepulverten und mit Kohle innig gemischten kohlensauren Kalk in einer thönernen Retorte in einem Reverberirofen zu erhitzen. Der kohlensaure Kalk zersetzt sich in der Rothglühhitze und läßt seine Kohlensäure frei werden; allein diese kommt sogleich mit Kohle in Berührung und verändert sich dadurch bei dieser Temperatur in Kohlenoxyd. Man muß einige Augenblicke das in Cylindern oder Glocken aufgesammelte Kohlenoxydgas mit einer geringen Menge kaustischer Kalilösung schütteln, um die Spuren der Kohlensäure zu absorbiren, welche etwa der Zersetzung entgangen sind.

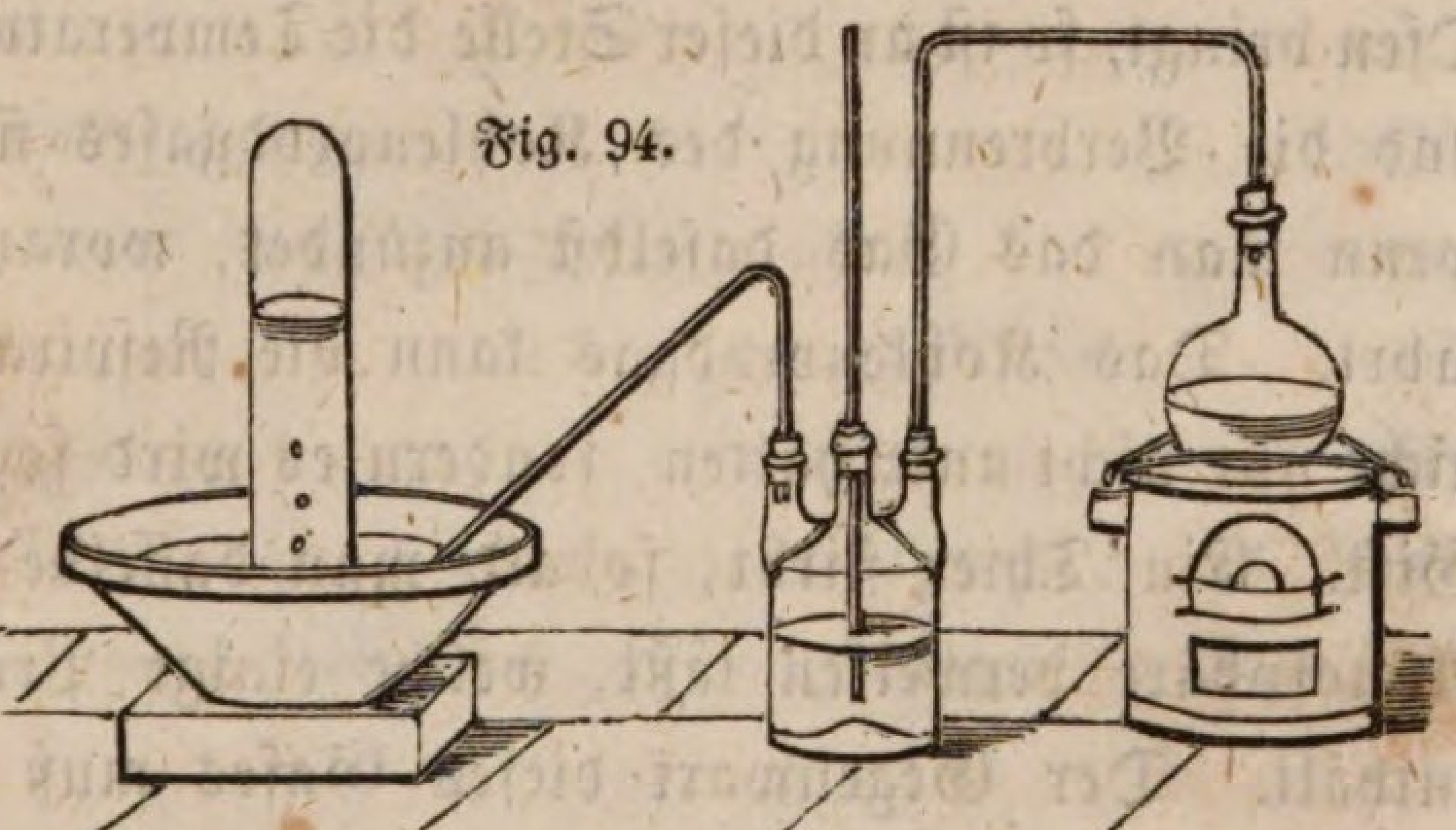
Allein man erhält viel leichter Kohlenoxydgas, wenn man Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt; erstere ist die dritte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff, und wir wollen dieselbe sogleich näher ins Auge fassen. Die krystallisirte Oxalsäure hat die Formel $C^2O^3 + 3HO$; sie kann leicht 2 Aequivalent Wasser, ohne sich dabei zu zersetzen, abgeben, allein man kann ihr nicht das dritte Aequivalent Wasser entziehen, ohne daß sie in Kohlensäure und in Kohlenoxydgas zerfällt; man hat in der That $C^2O^3 = CO^2 + CO$.

Diese Zersetzung findet statt, wenn man krystallisirte Oxalsäure mit einem Körper, der begierig Wasser anzieht, z. B. mit einem Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure, erhitzt.

Man bringt etwas Oxalsäure in einen kleinen Kolben und fügt das 5= bis 6fache ihres Gewichts concentrirte Schwefelsäure

hinzu. Es wird in dem Kolben ein Gasleitungsrohr befestigt, um das Gas in einen Cylinder über Wasser oder Quecksilber überzuleiten. Die Oxalsäure löst sich beim Erhitzen anfangs in der Schwefelsäure auf; allein bald erfolgt ein Aufbrausen, welches von der Zersetzung der Oxalsäure in seine beiden gasförmigen Producte herrührt. Das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure entwickeln sich zu gleichen Volumen; man sammelt das Gas in einem Cylinder, in welchen man einige Cubikcentimeter Aetzkalilösung bringt, wodurch die Kohlensäure absorbirt wird und das Kohlenoxydgas rein bleibt. Man kann dieses Gasgemenge auch durch eine Waschflasche (Fig. 94) gehen lassen, welche kaustische Kalilösung enthält; wo dann im Cylinder nur die geringen Spuren von Kohlensäure zu absorbiren übrig bleiben, die dem Aetzkali der Waschflasche entgingen.

Fig. 94.



Das Kohlenoxydgas ist farblos und geruchlos; man hat es bisher noch nicht im liquiden Zustande erhalten können. Es verbrennt an der Luft mit einer charakteristischen blauen Flamme zu Kohlensäure. Seine Dichtigkeit ist 0,9.

Wasser löst davon nur $1/_{16}$ seines Volums.

Kohlenoxydgas läßt die Lackmustinctur ganz unverändert, auch verbindet es sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Jedesmal, wenn in unseren Oefen bei einer nicht hinreichenden Menge von Sauerstoff Kohlen verbrennen, bildet sich viel Kohlenoxydgas. Dies ist z. B. der Fall, wenn man einen Laboratorienofen mit weißglühenden Kohlen füllt, so, daß man eine Höhe gut in einander geschichteten Brennmaterials von einigen Decimetern hat. Die unteren Schichten verbrennen anfangs zu Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs aus der Luft, welche durch den Rost streicht, und in dieser Gegend ist die Temperatur am höchsten. In den oberen Lagen findet die Verbrennung nur durch den stark erhitzten Gasstrom

statt, der bereits die unteren Schichten durchströmt hat. Die Kohlensäure verwandelt sich hier in Kohlenoxydgas und die Temperatur ist hier viel niedriger. In dem Augenblicke endlich, in welchem das Gasgemenge wieder mit der Luft in Berührung kommt, entzündet sich, sobald die Temperatur an der oberen Oeffnung des Ofens noch hoch genug ist, das Kohlenoxydgas und brennt mit blauer Flamme.

In den Schachtöfen, deren man sich zu hüttenmännischen Zwecken bedient und die bisweilen ziemlich hoch sind, erfolgt die Verbrennung auf ähnliche Weise; allein da man das Brennmaterial und die kalten Mineralsubstanzen durch eine obere Oeffnung (Gicht) in den Ofen bringt, so ist an dieser Stelle die Temperatur immer sehr niedrig, und die Verbrennung des Kohlenoxydgases findet erst dann statt, wenn man das Gas daselbst anzündet, worauf es zu brennen fortfährt. Das Kohlenoxydgas kann die Respiration lebender Wesen nicht nur nicht unterhalten, sondern es wird sogar wie ein wirkliches Gift. Ein Thier stirbt, sobald man dasselbe einige Zeit in einer Atmosphäre verweilen läßt, welche einige Procent Kohlenoxydgas enthält. Der Gegenwart dieses Gases muß man den Grund des Unwohlseins und der Kopfschmerzen zuschreiben, die man empfindet, wenn man in einem Zimmer verweilt, in welchem ein schlechter Luftwechsel stattfindet, während im Ofen Kohlen verbrennen, und die Verbrennungsproducte nicht sofort völlig in einen Rauchfang abziehen. Wenn die Menge des Kohlenoxydgases in einem mehr oder weniger hermetisch verschlossenen Zimmer bedeutend wird, so verursacht dieselbe den Tod des Erstickens.

§. 194. Die Analyse des Kohlenoxydgases macht man leicht, indem man es im Eudiometer mit Sauerstoffgas verbrennt.

Nehmen wir an, man habe in den Eudiometer gebracht:

100	Maß Kohlenoxydgas
75	„ Sauerstoffgas
175	Maß im Ganzen.

Man läßt den elektrischen Funken durchschlagen; das Volum des Gases ist nach der Explosion auf 125 Maß reducirt. Bringt man ein Wenig Kali in den Eudiometer und schüttelt hierauf das Ganze, so wird die gebildete Kohlensäure vollständig absorbirt, und

mißt man jetzt den Rückstand, so findet man, daß derselbe sich auf 25 Maß reducirt hat. Dieser Rückstand ist reines Sauerstoffgas. Das Volum der erzeugten Kohlensäure ist also 100 Maß, d. h. es ist gleich dem Volum des Kohlenoxydgases, welches zur Untersuchung verwendet wurde; und das Volum des verzehrten Sauerstoffgases ist:

$$75 - 25 = 50.$$

Also 1 Volum Kohlenoxydgas erfordert ½ Volum Sauerstoffgas, um 1 Volum Kohlensäuregas zu bilden. Nun wissen wir, daß 1 Volum Kohlensäuregas 1 Volum Sauerstoffgas enthält, folglich enthält 1 Volum Kohlenoxydgas ½ Volum Sauerstoffgas. Ziehen wir dann von der

Dichtigkeit des Kohlenoxydgases	0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases ab	0,5528
so bleibt	0,4146.

Dies ist also das Gewicht des Kohlenstoffs, der, mit der Gewichtsmenge 0,5528 Sauerstoff verbunden, ein Gewicht von 0,9674 Kohlenoxyd bildet. Danach ergibt sich für die Zusammensetzung des Kohlenoxydgases:

1 Aequiv.	Kohlenstoff	75,00	42,86
1 „	Sauerstoff	100,00	57,14
1 „	Kohlenoxyd	175,00	100,00.

§. 195. Das Chlor- und das Kohlenoxydgas verbinden sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und bilden eine gasförmige Verbindung: Chlorkohlenoxydgas, dessen Zusammensetzung durch die Formel CO. Cl ausgedrückt wird.

Das Chlorkohlenoxydgas ist farblos und hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich zugleich mit 1 Aequiv. Wasser und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure. Es ist nämlich:

$$CO.\,Cl + HO + CO^2 = HCl.$$

Oxalsäure. C^2O^3.

§. 196. Die Oxalsäure findet sich in einer großen Zahl von Pflanzen vor. Man erhält sie künstlich, wenn man Zucker mit wenig

verdünnter Salpetersäure kocht. Letztere Säure gibt einen Theil ihres Sauerstoffs ab; es entwickelt sich Stickoxydgas und Kohlensäure, während Oxalsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt, die sich beim Erkalten in Krystalle ausscheiden.

Auf 1 Theil Zucker nimmt man 6 Theile Salpetersäure, deren spezifisches Gewicht 1,2 ist, und man erhält ungefähr 1/4 der Oxalsäure.

Die Oxalsäure, welche sich in der Flüssigkeit ausscheidet, enthält stets Spuren von Salpetersäure; man reinigt sie durch Auflösen in kochendem Wasser und wiederholte Krystallisation. Man braucht 9 Theile Wasser, um bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Oxalsäure aufzulösen, wozu eine viel geringere Quantität siedendes Wasser nöthig ist.

Die krystallisirte Oxalsäure hat die Formel $C^2O^3 + 3\,HO$. Erhitzt man sie bis zu 100^0 in einem Strome trockener Luft, oder setzt man sie längere Zeit unter die luftleere Glocke der Luftpumpe, so verliert sie 28 Procent Wasser, was 2 Aequivalent desselben entspricht. Allein das dritte Aequivalent kann der Oxalsäure nur dadurch entzogen werden, daß man die Säure mit einer Base vereinigt. Bemüht man sich, ihr dasselbe auf andere Weise zu entziehen, so zersetzt sie sich vollständig in Kohlensäure und in Kohlenoxydgas. Wir haben diese Eigenschaft benutzt, um Kohlenoxydgas darzustellen.

Die Oxalsäure ist eine energische Säure, welche sich mit Basen verbindet und ganz bestimmte Salze bildet; sie verdrängt leicht die Kohlensäure aus allen ihren Verbindungen.

Verbindungen einiger anderer Metalloide unter sich.

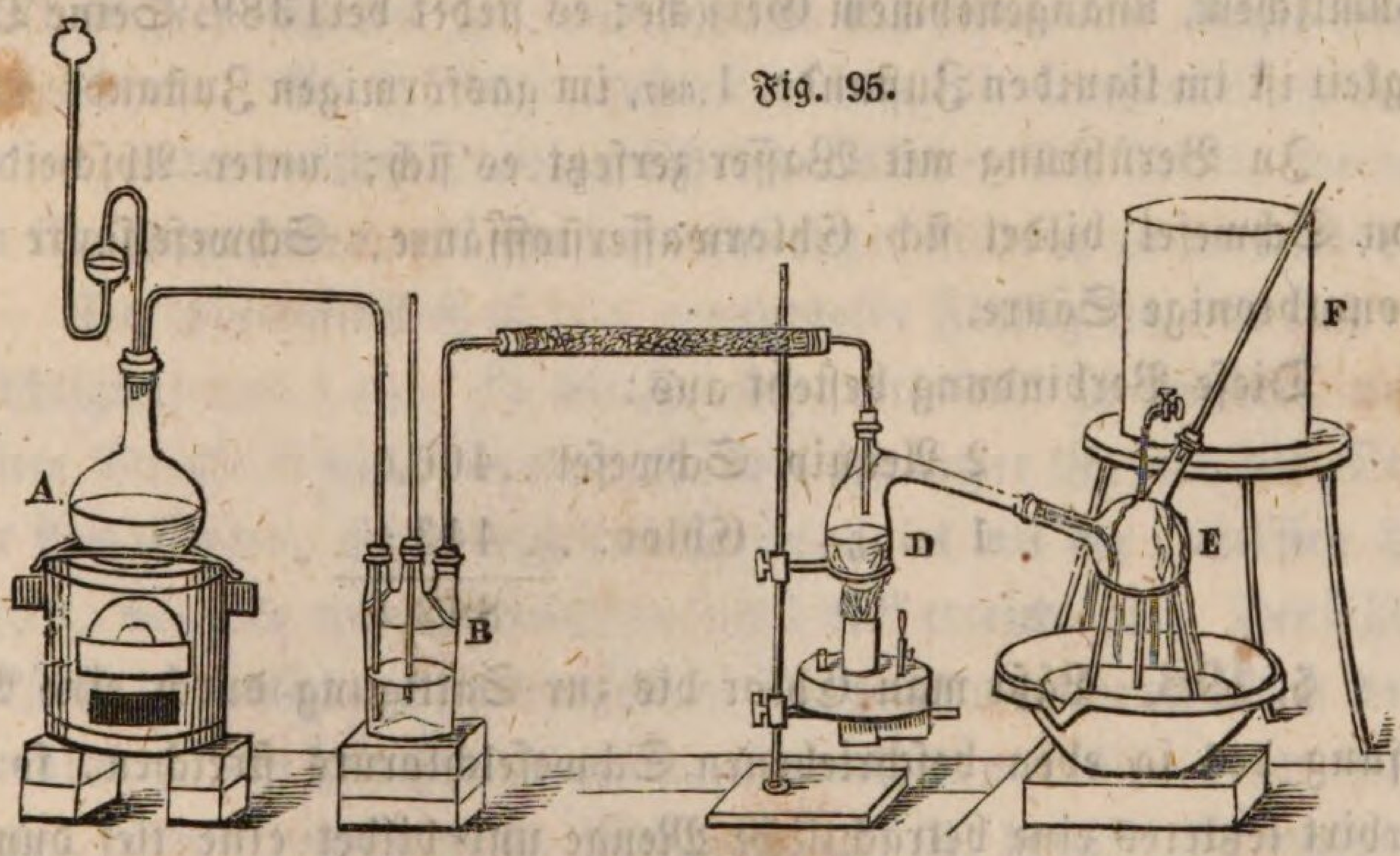
Chlorschwefel.

§. 197. Das Chlor und der Schwefel verbinden sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen; einige dieser Verbindungen hat man nur in Verbindung mit Chlorüren erhalten. Wir werden hier nur von zwei Verbindungen sprechen, welche man isolirt erhalten hat. Die erstere hat die Formel $Cl\,S^2$; sie entspricht keiner gekannten Ver-

bindung des Chlors mit dem Sauerstoff, in welcher das Chlor die Rolle des elektropositiven spielt, und ebenso wenig eine Verbindung, welche der Schwefel als elektropositives Element mit dem Sauerstoff eingeht. Die zweite Verbindung hat zur Formel Cl S. Sie entspricht der unterchlorigen Säure ClO, oder auch der unterschwefligen Säure $S^2 O^2$.

Um die erste Verbindung zu erhalten, muß man das Chlor mit dem Schwefel bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel zu vereinigen suchen; die zweite Verbindung erhält man im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn Chlor im Ueberschuß vorhanden ist. Der hierbei anzuwendende Apparat ist in Fig. 95 dargestellt.

Fig. 95.



In dem Kolben *A* entwickelt man Chlor mittelst Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure; das erhaltene Gas wird in einer dreihalsigen Flasche *B*, welche etwas Wasser enthält, gewaschen; alsdann trocknet es sich beim Durchstreichen durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre.

Die Retorte *D* enthält eine gewisse Menge Schwefel; ihr Hals mündet in eine tubulirte Vorlage *E*, welche durch einen Strahl von kaltem Wasser, der aus dem Gefäße *F* fließt, auf niedriger Temperatur erhalten wird.

Man entwickelt das Chlor langsam, und erhitzt die Retorte, welche den Schwefel enthält, bis zu einer Temperatur über 100⁰. Das Chlor wird in die Retorte bis auf den flüssigen Schwefel hinabge-

leitet, und da es sich dort mit einem Ueberschuß von Schwefeldämpfen in Berührung findet, so bildet sich nur die erste Verbindung $Cl\,S^2$. Diese destillirt sofort nach ihrer Bildung über. Man setzt auf diese Weise den Versuch so lange fort, bis aller Schwefel in der Retorte vollständig verschwunden ist. Das in der Vorlage aufgesammelte Schwefelchlorür enthält Schwefel im Ueberschuß, der in die Dampfgestalt mit übergerissen wurde; allein man befreit es durch wiederholte Destillation sehr leicht von demselben; da der Schwefel viel weniger flüchtig ist, als das Schwefelchlorür, so bleibt er vollständig in der Retorte zurück.

Das Schwefelchlorür bildet eine röthlichgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche; es siedet bei 138°. Seine Dichtigkeit ist im liquiden Zustande, 1,687, im gasförmigen Zustande 4,668.

In Berührung mit Wasser zersetzt es sich; unter Abscheidung von Schwefel bildet sich Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und monothionige Säure.

Diese Verbindung besteht aus:

2 Aequiv.	Schwefel .	400,0
1 „	Chlor. . .	443,2
		843,2.

§. 198. Läßt man Chlor bis zur Sättigung durch eine Auflösung des so eben beschriebenen Schwefelchlorürs streichen, so absorbirt letzteres eine beträchtliche Menge und bildet eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, welche für dieselbe Menge Schwefel doppelt so viel Chlor enthält, als Schwefelchlorür. Setzt man diese Flüssigkeit dem Einfluß der Wärme aus, so entweicht zunächst das in derselben im Ueberschuß darin vorhanden gewesene Chlor; allein bald wird das Sieden der Flüssigkeit bei einer Temperatur von 64° constant.

Die Dichtigkeit dieses Chlorürs ist 1,620; seine Dampfdichte aber 3,549.

Seine Zusammensetzung ist:

1 Aequiv.	Schwefel. . .	200,0	31,09
1 „	Chlor.	443,2	68,91
		643,2	100,00.

Chlorstickstoff NCl^3.

§. 199. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Chlorgas in eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, oder in die eines andern Ammoniaksalzes leitet. Die Lösung färbt sich gelb und bald bilden sich gelbe ölige Tropfen, welche zu Boden sinken. Eine Temperatur von 25 bis 30° begünstigt die Bildung von dieser Verbindung. Der Vorgang wird aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$NH^3 . HCl + 6\,Cl = 4\,HCl + NCl^3.$$

Die Behandlung dieser ölartigen Tropfen ist mit der größten Gefahr verbunden; sie bewirken häufig, ohne irgend ein Hinzuthun, die heftigsten Explosionen und können die schwersten Unglücksfälle herbeiführen. Es ist daher äußerst wichtig, die Umstände genau zu kennen, unter welchen dieser gefährliche Körper sich bildet, weniger um ihn darzustellen, als um seine zufällige Bildung zu vermeiden.

Der Chlorstickstoff ist eine orangegelbe Flüssigkeit, und hat eine Dichtigkeit von 1,653. Er kann, ohne verändert zu werden, unter einem Drucke destillirt werden, welcher schwächer ist, als der Druck der Atmosphäre; allein sein Dampf detonnirt mit der äußersten Heftigkeit, wenn er eine Temperatur von 100° erreicht hat. Der Chlorstickstoff detonnirt in gewöhnlicher Temperatur augenblicklich durch Berührung von gewissen Körpern, namentlich von Phosphor, fetten Oelen, Terpentinöl u. s. w. Seine Formel ist: NCl^3; sie entspricht der Formel des Ammoniaks NH^3.

Jodstickstoff NJ^3.

§. 200. Der Jodstickstoff ist ebenso wie der Chlorstickstoff eine heftig detonnirende Verbindung; bei gewöhnlicher Temperatur ist derselbe jedoch fest. Man erhält den Jodstickstoff, wenn man auf ein Uhrglas eine geringe Menge fein gepulvertes Jod bringt und darauf concentrirte Ammoniakflüssigkeit gießt. Nach Verlauf $^1/_4$ Stunde ist die Einwirkung beendet. Man bringt die Substanz auf kleine Filter; sie setzt auf denselben ein grauschwarzes Pulver ab, welches man rasch mit wenig Wasser auswäscht; dieses Pulver ist Jodstickstoff. Diese

Substanz detonnirt gewöhnlich nicht, wenn sie feucht ist. Es findet jedoch bisweilen eine Explosion selbst auf dem Uhrglase schon statt, wenn man die Masse mit einem Glasstab berührt. Allein sobald der Jodstickstoff trocken ist, detonirt er durch die schwächste Reibung, welche man z. B. mit dem Bart einer Feder erzeugt. Nicht selten explodirt er sogar von selbst. Die Formel dieser Verbindung ist der des Chlorstickstoffs analog; sie ist NJ^3.

Jodschwefel.

§. **201.** Man kennt bis jetzt noch keine Verbindungen von Jod und Schwefel in festen Verhältnissen. Wenn man beide Körper mit einander erhitzt, so verbinden sie sich, erhöht man jedoch die Temperatur, so wird die Verbindung wieder zerstört und das Jod verflüchtigt sich.

Chlorjod.

§. **202.** Wenn man in eine Glasröhre über Jod einen Strom von Chlorgas leitet, so verbinden sich beide Körper mit einander, es bildet sich anfangs eine braune Flüssigkeit; allein diese verwandelt sich bei fortgesetzter Durchleitung von Chlor in eine krystallinische Masse von gelblichweißer Farbe. Diese Verbindungen sind bisher noch wenig durchforscht worden.

Phosphorstickstoff N^2P.

§. **203.** Wenn man trocknes Ammoniakgas durch flüssiges Phosphorchlorür leitet, so wird das Gas in großer Menge absorbirt und man erhält einen krystallisirten weißen Körper, dessen Formel ist

$$PCl^3 + 4NH^3.$$

Dieser Körper verändert sich bei Berührung mit Wasser in phosphorigsaures Ammoniak und in Chlorwasserstoff-Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$(PCl^3 + 4NH^3) + 4HO = 3\,(HCl + NH^3) + (PO^3 + HO + NH^3).$$

Erhitzt man jenen Körper in einer kleinen Retorte, so entwickeln sich verschiedene Gase, es sublimirt sich eine beträchtliche Menge

Salmiak. Man erhitzt bis die Gasentwickelung aufhört und erhält auf dem Boden der Retorte einen weißen Rückstand, den Phosphorstickstoff.

Der Phosphorstickstoff erträgt die Rothglühhitze ohne sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu verflüchtigen; er ist in Wasser und beinahe in allen Säuren unlöslich. Seine Formel ist N^2P.

Verbindung des Schwefels mit dem Phosphor.

§. **204.** Der Schwefel und der Phosphor verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander. Wenn man ein Stück Schwefel und ein Stück Phosphor mit einander in Berührung bringt und beide Körper schwach erhitzt, um das Schmelzen derselben zu verursachen, so findet die Vereinigung derselben unter Wärmeentwickelung statt, wozu bisweilen eine Explosion kommt. Dieser Versuch ist gefährlich und muß mit der größten Vorsicht angestellt werden. Ohne Gefahr läßt er sich ausführen, wenn man Phosphor in einen Glaskolben unter Wasser bringt und denselben so lange erhitzt, bis er geschmolzen ist, worauf man den Schwefel in kleinen Stücken hineinbringt. Man kann auf diese Weise eine beträchtliche Menge Schwefel mit dem Phosphor vereinigen, ohne daß hierbei die Masse ihren flüssigen Zustand verliert; läßt man die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein beträchtlicher Theil Schwefel in Krystallen aus. Wenn im Gegentheil wenig Schwefel hinzugefügt, so daß der Phosphor in Ueberschuß erhalten wird, so krystallisirt beim Erkalten Phosphor aus der Flüssigkeit.

Wenn man 1 Aequivalent Phosphor mit 1 Aequivalent Schwefel verbindet, d. h. ein Gewichtstheil Phosphor und zwei Gewichtstheile Schwefel, so erhält man ein Product, welches noch bei $+ 5^0$ flüssig ist, allein in einer niedrigeren Temperatur wird es fest, ohne zu krystallisiren.

Der Phosphor bildet mit dem Schwefel eine große Zahl bestimmte Verbindungen, die im Allgemeinen denen entsprechen, welche er mit dem Sauerstoff eingeht; allein da diese Verbindungen

häufig noch brennbarer sind, als der Phosphor selbst, so muß man mit denselben äußerst vorsichtig umgehen.

Verbindung des Chlors mit dem Phosphor.

§. 205. Der Chlor und der Phosphor verbinden sich in zwei Verhältnissen mit einander. Diese Verbindungen haben die Formeln PCl^3 und PCl^5, wonach sie der phosphorigen Säure PO^3 und der Phosphorsäure PO^5 entsprechen.

Der Apparat, dessen man sich zur Darstellung bedient, ist dem ähnlich, welchen wir in §. 197 beschrieben haben und welcher zur Darstellung der Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel dient. Der Phosphor wird in eine tubulirte Retorte *D* (Fig. 95) gebracht. Die Verbindung des Phosphors mit dem Chlor findet unter bedeutender Temperaturerhöhung und selbst Feuererscheinung statt. Ein Stückchen Phosphor, welches man auf einer kleinen Schale in eine mit Chlor gefüllte Flasche bringt, brennt, vorher entzündet, mit grünlicher Flamme darin fort.

Die hohe Temperatur, welche sich während der Vereinigung entwickelt, verursacht häufig ein Zerbrechen der tubulirten Retorte; man vermeidet diesen Uebelstand, wenn man auf den Boden der Retorte eine Schicht Sand bringt, worauf man den Phosphor legt. Um die Bildung des Phosphorchlorids zu vermeiden, ist es nöthig die Retorte bis zum Sieden des Phosphors zu erhitzen. Das Chlor befindet sich dann fortwährend in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphor, und Phosphorchlorür destillirt in dem Maße über, als es sich bildet. Man beendigt die Operation, ehe aller Phosphor verschwunden ist. Die überdestillirte Flüssigkeit enthält noch aufgelösten Phosphor, den man durch eine neue Destillation abscheidet.

Das Phosphorchlorür bildet eine farblose, sehr klare Flüssigkeit; seine Dichtigkeit ist 1,45; es siedet bei 78°. Seine Dampfdichte ist 4,742.

In Berührung mit Wasser zerlegt sich das Phosphorchlorür in Chlorwasserstoffsäure und in phosphorige Säure; es besteht aus:

1 Aequiv.	Phosphor	400,0	23,13
3 „	Chlor	1329,6	76,87
1 „	Phosphorchlorür	1729,6	100,00

§. 206. Das Phosphorchlorür absorbirt, wenn man es der Einwirkung des Chlorgases aussetzt, eine beträchtliche Menge von diesem Gase und verwandelt sich schließlich in eine weiße krystallinische Masse, nämlich in Phosphorchlorid. Diese Masse kocht bei ungefähr 148°; ihr Schmelzpunkt liegt beinahe ebenso hoch, so daß das Phosphorchlorid unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht.

In Berührung mit Wasser verwandelt sich das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure nach der Gleichung

$$PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl.$$

Es enthält demnach:

1 Aequiv.	Phosphor	400,0	15,29
5 „	Chlor	2216,0	84,71
1 „	Phosphorchlorid	2616,0	100,00

Verbindung des Jods mit dem Phosphor.

§. 207. Jod und Phosphor verbinden sich, wenn man sie erwärmt, unter Wärmeentwickelung mit einander: allein man hat bis jetzt noch keine bestimmten Verbindungen rein erhalten können. Durch Behandlung mit Wasser werden diese Verbindungen zersetzt, wobei sich Jodwasserstoffsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure bilden. Wir haben diese Zersetzung benutzt, um Jodwasserstoffsäure darzustellen (§. 108).

Verbindung des Arseniks mit dem Chlor.

§. 208. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Arseniks mit dem Chlor, welche man erhält, wenn Chlorgas über Arsenik geleitet wird; die Verwandtschaft des Chlors zum Arsenik ist beträchtlich. Wirft man gepulvertes Arsenik in eine mit Chlor gefüllte

Flasche, so entzündet es sich und erzeugt weiße dicke Dämpfe von Arsenikchlorür.

Man erhält gleichfalls Arsenikchlorür, wenn man in einer Retorte 1 Theil Arsenik mit 6 Theilen Quecksilberchlorid destillirt. Das Arsenikchlorür, welches man erhält, wenn man Chlorgas über Arsenik leitet, ist durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbt; um es zu reinigen reicht es hin, dasselbe mit einer geringen Menge fein gepulvertem Arsenik zu schütteln und nachher von Neuem zu destilliren.

Das Arsenikchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 132° siedet. Seine Dampfdichte ist zu 6,3 gefunden. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich unmittelbar in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure:

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Es entspricht folglich der arsenigen Säure und seine Zusammensetzung ist folgende:

1	Aequiv.	Arsenik	937,5	41,35
3	„	Chlor	1329,6	58,65
1	„	Arsenikchlorür	2267,1	100,00

Verbindung des Arseniks mit dem Schwefel.

§. **209.** Der Arsenik und der Schwefel bilden eine große Zahl von Verbindungen, von denen wir hier nur die drei wichtigsten hervorheben werden.

Man findet in der Natur eine krystallisirte Schwefelarsenikverbindung von der Formel AsS^2, welche keiner bekannten Verbindung des Arseniks mit dem Sauerstoff entspricht. Die Mineralogen haben dieser Verbindung den Namen Realgar gegeben. Man kann Realgar künstlich darstellen, wenn man ein entsprechendes Gemenge von Schwefel und Arsenik schmilzt.

Das Realgar ist eine glasige Masse von schöner orangerother Farbe, die in der Malerei Anwendung findet, sie schmilzt und sublimirt ohne sich zu verändern.

Die zweite Verbindung AsS^3 entspricht der arsenigen Säure; man begegnet ihr ebenfalls in der Natur im krystallisirten Zustande

und hat ihr den Namen Operment, Auripigment, gegeben. Das Operment oder das arsenige Sulphid kann durch Zusammenschmelzen von Arsenik und Schwefel im entsprechenden Verhältnisse dargestellt werden. Man erhält es auch, wenn man Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung arseniger Säure hindurch leitet; das arsenige Sulphid schlägt sich dabei in Gestalt hellgelber Flocken nieder.

Die dritte Verbindung endlich, welche der Arseniksäure entspricht, hat die Formel AsS^5 und führt den Namen Arseniksulphid. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Lösung von Schwefelwasserstoff in eine Arseniksäure enthaltende Flüssigkeit gießt; der Niederschlag erfolgt nicht augenblicklich, bisweilen sogar erst nach einigen Tagen.

Man stellt das Arseniksulphid viel bequemer dadurch dar, daß man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von arseniksaurem Kali bis zur Sättigung derselben leitet $2KO.\ AsS^5$. Dieses Salz verwandelt sich also in ein Schwefelsalz, $2KS.\ AsS^5 =$ Kaliumsulfarseniat, worin Einfachschwefelkalium die Base ist und Arseniksulphid die Säure darstellt. Das Kaliumsulfarseniat bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Man zersetzt es durch Chlorwasserstoffsäure; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und Arseniksulphid schlägt sich als gelbes Pulver nieder. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(2KS + AsS^5) + 2HCl = 2KCl + 2HS + AsS^5.$$

Verbindung des Chlors mit dem Bor BCl^3.

§. 210. Man erhält diese Verbindung, wenn man Bor in einem Strome von Chlorgas erhitzt oder viel einfacher, wenn man in einem Porzellanrohre ein inniges Gemenge von Borsäure und Kohle erhitzt, während durch das Rohr trockenes Chlorgas strömt.

Die Verbindung des Bors mit dem Chlor ist ein farbloses Gas, welches an der Luft dicken Rauch ausstößt. Seine Dichtigkeit ist 4,035. In Berührung mit dem Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und in Borsäure. Seine Formel ist also die der Borsäure, in der der Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist.

1 Volum dieses Gases enthält an $1\frac{1}{2}$ Volum Chlor; man hat also:

Bor	0,375	9,28
$1\frac{1}{2}$ Volum Chlor ..	3,660	90,72
	4,035 ...	100,00

Verbindung des Bors mit dem Fluor BF^3.

§. 211. Man erhält eine gasförmige Verbindung von Bor und Fluor, wenn man in einer kleinen Porzellanretorte ein Gemenge aus 2 Theilen Flußspath und 1 Theil geschmolzener Borsäure einer möglichst hohen Temperatur aussetzt. Ein Theil der Borsäure zersetzt sich; ihr Sauerstoff verbindet sich mit dem Calcium; der gebildete Kalk tritt an die nicht zersetzte Borsäure und erzeugt borsauren Kalk; das Fluor und das Bor endlich verbinden sich mit einander und bilden Bor-Fluorür. Die Zersetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$2BO^3 + 3CaF = BF^3 + BO^3 . 3CaO.$$

Das Borfluorür ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch und sehr saurem Geschmack. Seine Dichtigkeit ist 2,37; es ist äußerst löslich im Wasser und saugt letzteres so begierig an, daß es ähnlich wie die concentrirte Schwefelsäure (§. 148) organische Substanzen verkohlt. In Folge dieser großen Verwandtschaft zum Wasser verbreitet es eben in Berührung mit der Luft dicke Nebel.

Die Zusammensetzung des Borfluorürs entspricht der Borsäure, seine Formel ist BF^3.

Das Wasser löst das 700- bis 800fache seines Volums Borfluorür auf. Man erhält leicht diese Lösung im concentrirten Zustande auf folgende Weise: man schmilzt gleiche Theile Flußspath und Borax zusammen, man pulvert die geschmolzene Masse und erhitzt sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasretorte; es destillirt eine saure Flüssigkeit über, welche eben eine sehr concentrirte Auflösung von Borfluorür im Wasser ist. Wenn man diese Auflösung mit sehr viel Wasser verdünnt, so zersetzt sie sich, es scheidet sich Borsäure aus, wobei sich zugleich eine eigenthümliche Säure bildet, welche den Namen Borfluorwasserstoffsäure erhalten hat.

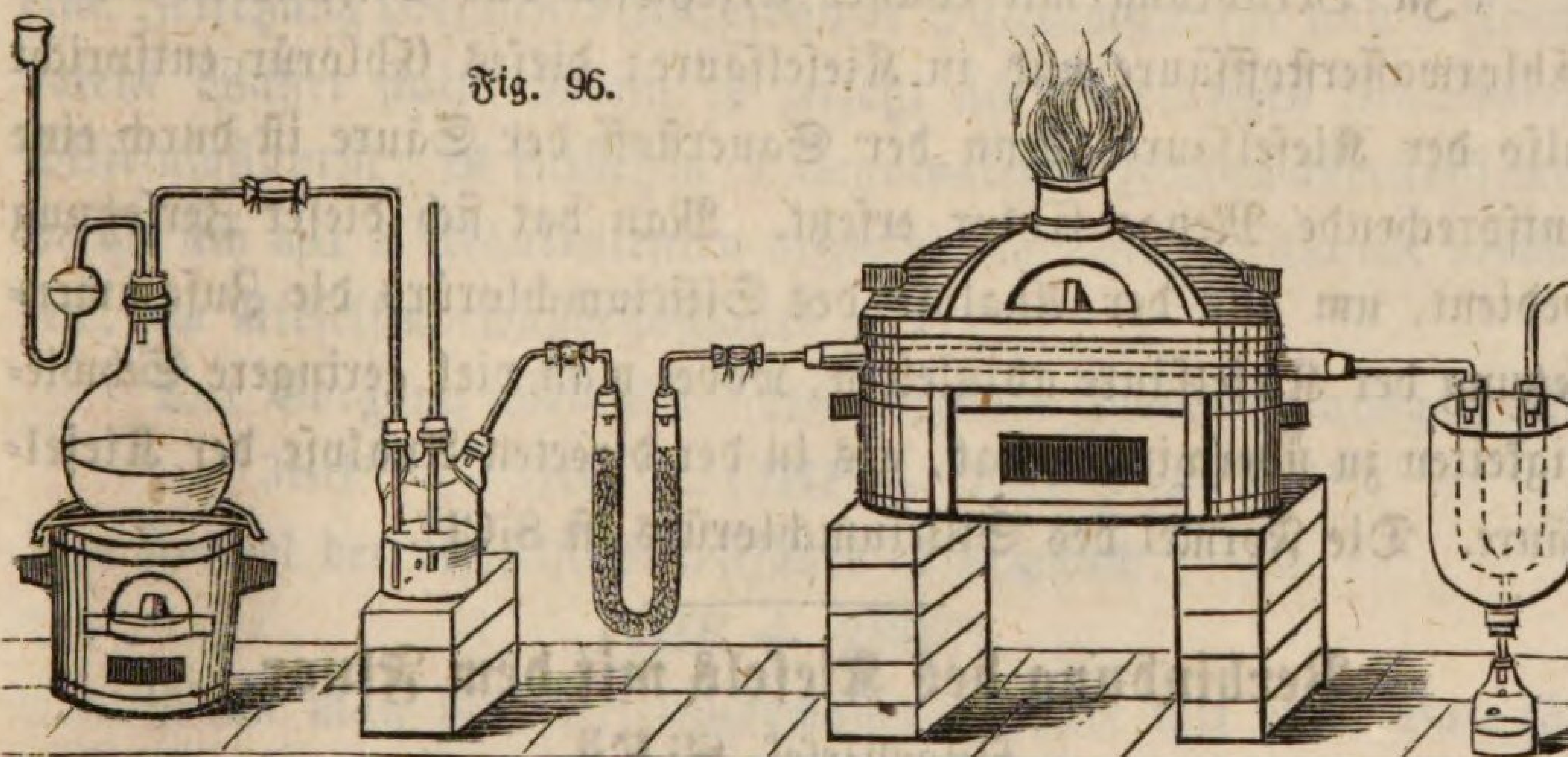
Diese Säure ist wahrscheinlich analog der Kieselfluorwasserstoffsäure, von welcher wir sehr bald weitläufiger sprechen werden, da sie genauer gekannt ist, als die Borfluorwasserstoffsäure.

Chlorkiesel $SiCl^3$.

(Siliciumchlorür.)

§. 212. Wenn man Silicium in einem Strom von Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich unter Bildung eines farblosen Gases des Siliciumchlorürs $SiCl^3$. Man kann das Siliciumchlorür viel leichter erhalten, wenn man Chlor über ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle leitet, welches in einer Porzellanröhre (Fig. 96) erhitzt wird.

Fig. 96.



Das Chlor allein verdrängt den Sauerstoff nicht aus der Kieselsäure und wenn man eine noch so hohe Temperatur anwendet; allein die Zersetzung erfolgt leicht bei Gegenwart von Kohle, welche sich mit dem Sauerstoff der Kieselsäure verbindet und Kohloxydgas bildet; man sammelt das Siliciumchlorür in einer gut abgekühlten Vorlage. Die Kieselsäure, deren man sich zu diesem Zweck bedient, muß möglichst fein zertheilt sein, etwa so, wie man sie erhält, wenn man kieselsaures Kali durch eine Säure zersetzt; denn der Quarz, auch wenn man ihn in ein kaum fühlbares Pulver überführt, gibt unter solcher Behandlung kaum Spuren von Chlorsilicium. Am zweckmäßigsten verfährt man, wenn man die Kieselsäure innig mit ihrem gleichen Gewichte Kienruß mengt und so viel Oel zum Gemenge

fügt, daß ein dicker Teig gebildet wird, aus welchem man Kugeln formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub und glüht sie alsdann in einem verschlossenen Tiegel aus. Man erhält auf diese Weise kleine poröse Massen von Kieselsäure, welche man in das Porzellanrohr bringt.

Das Siliciumchlorür zeigt gelbe Farbe und enthält noch überschüssiges Chlor, von welchem man es durch Schütteln mit etwas Quecksilber reinigt; es reicht hin, dasselbe nachher nochmals zu destilliren, um es vollkommen rein zu erhalten.

Das reine Siliciumchlorür ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von der Dichtigkeit 1,52. Es kocht bei 59° und verbreitet saure Dämpfe in der Luft.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Siliciumchlorür in Chlorwasserstoffsäure und in Kieselsäure; dieses Chlorür entspricht also der Kieselsäure, denn der Sauerstoff der Säure ist durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt. Man hat sich dieser Zersetzung bedient, um aus der Analyse des Siliciumchlorürs die Zusammensetzung der Kieselsäure abzuleiten, wobei man viel geringere Schwierigkeiten zu überwinden hat, als in der directen Analyse der Kieselsäure. Die Formel des Siliciumchlorürs ist $SiCl^3$.

Verbindung des Kiesels mit dem Fluor.

Fluorkiesel SiF^3.

(Siliciumfluorür.)

§. 213. Man erhält diese Verbindung, wenn man in einem Glaskolben gleiche Theile Flußspath und zerstoßenes Glas mit 6 bis 8 Theilen möglichst concentrirter Schwefelsäure übergießt und das Ganze erwärmt. Die Kieselsäure des Glases verliert hierbei ihren Sauerstoff, welcher das Calcium des Flußspathes oxydirt; der entstandene Kalk verbindet sich mit der Schwefelsäure, während sich das Fluor mit dem Silicium vereinigt, um Fluorkieselgas zu bilden. Lassen wir von den Bestandtheilen des Glases nur die Kieselsäure thätig auftreten, so können wir den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3CaFl + SiO^3 + 3SO^3 = 3(CaO.\ SO^3) + SiF^3.$$

Der Apparat, dessen man sich zu diesem Versuche bedient, muß vorher äußerst sorgfältig ausgetrocknet werden, denn das Siliciumfluorür zersetzt sich sehr leicht in Berührung mit Wasser.

Das Siliciumfluorür ist ein farbloses Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muß, da es eben durch Wasser sofort zersetzt wird. Die Dichtigkeit dieses Gases ist 3,57. Es verbreitet an der Luft sehr dicke saure Dämpfe, seine Zusammensetzung entspricht der Kieselsäure und es ist demnach seine Formel SiF^3.

§. **214**. Bei der Zersetzung des Siliciumfluorürs in Berührung mit Wasser setzt sich gelatinöse Kieselsäure ab und die Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche saure Verbindung aufgelöst, welche unter dem Namen Kieselfluorwasserstoffsäure bekannt ist. Es findet eine Zersetzung zwischen 3 Aequivalent Siliciumfluorür und 3 Aequivalent Wasser statt. Allein es zersetzt sich ein einziges Aequivalent Siliciumfluorür; es entstehen 3 Aequivalente Fluorwasserstoffsäure, welche sich mit 2 Aequivalenten unzersetztem Siliciumfluorür verbinden, um Kieselfluorwasserstoffsäure zu bilden.

Der Vorgang wird also durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$3SiF^3 + 3HO = (3HF + 2SiF^3) + SiO^3.$$

Die Formel der Kieselfluorstoffsäure ist demnach:

$$(3HF + 2SiF^3).$$

Wenn man die Kieselfluorwasserstoffsäure mit einer Base sättigt, so wird der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure durch eine äquivalente Menge des Metalls der Base ersetzt; so ist der Vorgang, wenn man die Säuren mit Kali zusammenbringt, folgender:

$$(3HF + 2SiF^3) + 3KO = (3KF + 2SiF^3) + 3HO.$$

Das Kieselfluorkalium ist also aus zwei Fluorverbindungen, Fluorkalium und Fluorkiesel zusammengesetzt, nach der Formel:

$$(3KF + 2SiF^3)$$

Die Kieselsäure, welche sich während der Zersetzung des Siliciumfluorürs durch Wasser in einem sehr gelatinösen Zustande abscheidet, würde sehr bald ihr Leitungsrohr verstopfen, wenn man dasselbe unter Wasser münden lassen wollte und es könnten hierdurch leicht Explosionen veranlaßt werden.

Man muß also Sorge tragen, daß das Leitungsrohr einige

Centimeter in eine Schicht von Quecksilber taucht (Fig. 97), welches man in das Sammelgefäß bringt, ehe man Wasser hinein gießt; auf diese Weise begegnet das Gas nicht feuchten Wandungen und kann sich nicht eher zersetzen, als es durch das Quecksilber ins Wasser gelangt.

Fig. 97.



Man kann gleichfalls das Siliciumfluorür in einer Glasretorte darstellen, deren Hals in eine Vorlage hinabreicht, welche Wasser enthält; allein man darf beides nicht durch einen Kork mit einander vereinigen, um leicht die Vorlage und den Hals der Retorte drehen zu können, um so die Wandungen ersterer immer feucht zu erhalten. Das Fluorkieselgas ist sehr schwer und senkt sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit in der Vorlage nieder; es bildet sich eine Haut von gallertartiger Kieselsäure, welche bald die fernere Einwirkung des Wassers verhindern würde, wenn man nicht Sorge trüge, die Vorlage von Zeit zu Zeit zu drehen.

Wenn man eine entsprechende Quantität von Fluorkiesel zersetzt hat, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein Stück Leinwand und drückt den Rückstand stark aus. Will man die Flüssigkeit noch klarer erhalten, so muß man sie durch Fließpapier filtriren, allein es bleibt trotzdem etwas Kieselsäure darin suspendirt.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure bildet in ihrer Auflösung eine sehr saure Flüssigkeit; sie vereinigt sich mit Basen zu Fluordoppelverbindungen, deren Zusammensetzung eben angegeben wurde. Einige dieser Verbindungen sind unlöslich, z. B. das Kieselfluorkalium. Wir haben schon diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure benutzt, um das Kali aus seinen Auflösungen zu fällen (§. 173).

Wenn man die Auflösung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit der gallertartigen Kieselsäure, welche sich während der Darstellung ausscheidet, bis zur vollkommenen Trockne verdampft, so verschwindet die ganze Masse; es entweicht Wasser und Fluorkiesel. Unter dem Einfluß der Wärme also erhalten wir gerade die entgegengesetzte

Einwirkung als die ist, welche in der Kälte zwischen Wasser und Fluorkiesel stattfindet; wir haben jetzt:

$$3\,HF.\,2\,SiF^3 + SiO^3 = 3\,SiF^3 + 3\,HO.$$

Wenn die Verdampfung in einem Glasgefäße stattfindet, so wird dasselbe nicht angegriffen und behält völlig seine Durchsichtigkeit. Wenn man im Gegentheil Kieselfluorwasserstoffsäure allein in ein Glasgefäß verdampft, welche durch Filtration von der ausgeschiedenen Kieselsäure getrennt ist, so verschwindet dieselbe ebenfalls völlig, allein die Wandungen des Glases werden sehr stark angegriffen, weil sie die zur völligen Umwandlung der Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluorkiesel nöthige Menge Kieselsäure haben abgeben müssen.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.

§. 215. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sind sehr zahlreich, zwei dieser Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die andern sind fest oder flüssig.

Einfach-Kohlenwasserstoffgas C^2H^4.

§. 216. Dieses Gas führt auch den Namen Sumpfgas, weil es sich in beträchtlicher Menge aus dem Innern stagnirender Gewässer entwickelt. Wenn man im Schlamm derselben mit einem Stocke rührt, so sieht man Gasblasen aus dem Wasser emporsteigen, die leicht aufgesammelt werden können, wenn man (Fig. 98) über demselben ein mit Wasser gefülltes Gefäß umkehrt und ihnen die Mündung desselben entgegenhält; viel bequemer erreicht man seinen Zweck, wenn man einen Trichter in der Oeffnung des Gefäßes befestigt. Das Gas, welches man auf diese Weise erhält, ist unrein und mit Stickstoff und Kohlensäure gemengt.

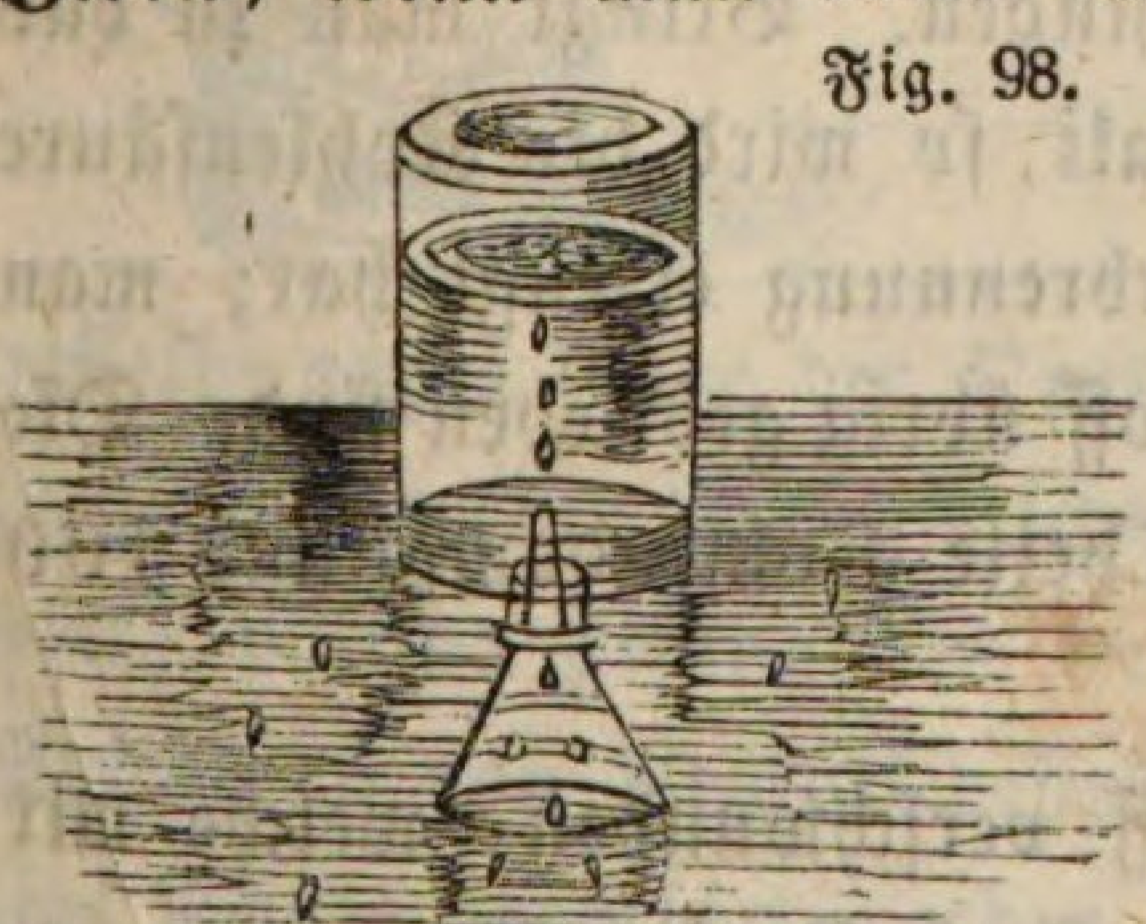


Fig. 98.

Man erhält Einfach-Kohlenwasserstoffgas im Zustande großer Reinheit, wenn man in einer kleinen Glasretorte ein Gemenge von essigsaurem Natron

mit einer energischen Base erhitzt: mit kaustischem Kali oder mit Kalk; gewöhnlich bedient man sich eines Gemenges aus beiden genannten Basen. Man löst das Kali in einer sehr geringen Menge Wasser und fügt Kalkpulver hinzu, um einen Teig zu bilden.

Das essigsaure Natron hat die Formel $NaO. C^4H^3O^3$; durch die Einwirkung der Basen unter dem Einfluß der Wärme zersetzen sich die Essigsäure $C^4H^3O^3$ und 1 Aequiv. Wasser in der Weise, daß Kohlensäure, welche sich mit den Basen vereinigt und Einfach-Kohlenwasserstoffgas C^2H^4 gebildet wird, wie es folgende Gleichung zeigt:

$$NaO. C^4H^3O^3 + HO + KO = NaO. CO^2 + KO. CO^2 + C^2H^4.$$

Das Einfachkohlenwasserstoffgas ist farblos und ohne Geruch. Seine Dichtigkeit ist 0,5590. Es brennt an der Luft mit bläulicher Flamme; die Producte seiner Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Das Wasser löst nur eine sehr geringe Menge von diesem Gase auf.

Das Einfach-Kohlenwasserstoffgas entweicht häufig in großer Menge aus den Steinkohlen gewisser Steinkohlengruben. Da es leichter ist als die Luft, so sammelt es sich in den obern Theilen der Baue an und erzeugt ein sehr gefährliches explodirendes Gasgemenge, durch welches jährlich eine große Zahl Kohlenbergleute verunglücken. Die Bergleute haben diesem Gase den Namen schlagende Wetter gegeben, während es die Chemiker auch Grubengas nennen.

§. 217. Die Analyse des Einfach-Kohlenwasserstoffgases wird mit Hülfe des Eudiometers angestellt. Gesetzt man habe in den Apparat 100 Theile Einfach-Kohlenwasserstoffgas und 300 Theile Sauerstoffgas gebracht: nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens wird man das Gas auf 200 reducirt finden. Bringt man in das Gemenge Kügelchen von feuchtem Aetzkali, so wird die Kohlensäure absorbirt, welche sich während der Verbrennung erzeugt hat; man wird bemerken, daß 100 Theile Sauerstoff übrig geblieben sind. Die 100 Theile Kohlensäure enthalten 50 Theile Kohlendampf und 100 Theile Sauerstoff.

Es sind also 100 Th. Sauerstoff verschwunden, welche mit dem Wasserstoffe des Einfach-Kohlenwasserstoffgases Wasser erzeugt

haben. Letzteres Gas enthält aber 200 Theile Wasserstoffgas; 100 Theile Kohlenwasserstoffgas, sind also zusammengesetzt aus:

200 Wasserstoffgas und
50 Kohlendampf.

Diese Zusammensetzung wird durch den Werth der Dichtigkeit des Gases bestätigt: in der That

2 Volumen Wasserstoffgas wiegen	. .	0,1382	25,00
1/2 „ Kohlendampf	. . . .	0,4145	75,00
		0,5527	100,00

Man gibt dem Einfach-Kohlenwasserstoffgas die Formel C^2H^4.

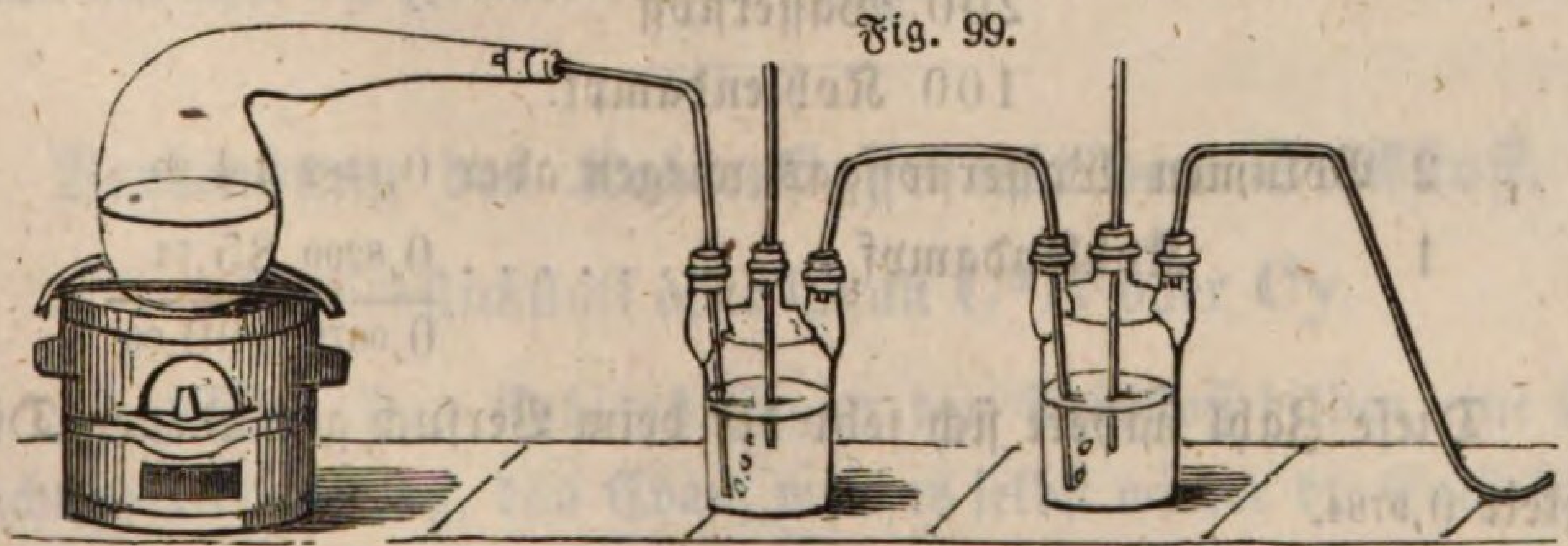
Doppelt-Kohlenwasserstoffgas C^4H^4.

§. 218. Dieses Gas wird häufig auch ölbildendes Gas genannt. Man stellt es dar, indem man 1 Gewichtstheil Alkohol und 5 bis 6 Theile concentrirte Schwefelsäure mit einander erhitzt. Die Formel des Alkohols ist $C^4H^6O^2$; man kann annehmen, daß dieser Körper sich unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure in 2 Aequiv. Wasser und in Doppelt-Kohlenwasserstoffgas C^4H^4 zerlegt;

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + HO.$$

Der Vorgang ist jedoch nicht so einfach, denn es entwickelt sich zugleich Kohlensäure und schweflige Säure. Man bringt das Gemenge von Säure und Alkohol in eine große Glasretorte (Fig. 99), weil

Fig. 99.



dasselbe gegen Ende der Operation sehr aufbläht und läßt das Gas zuerst durch eine Waschflasche streichen, welche ein wenig Wasser enthält, von da gelangt es in eine zweite Flasche, in der sich eine Auflösung von Aetzkali befindet, worin die Kohlensäure und schweflige Säure absorbirt werden.

Das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas (auch Elayl genannt), ist farblos und hat eine Dichtigkeit von 0,9784; es brennt mit glänzender Flamme. Wird es durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet, so zersetzt es sich theilweise, wobei Kohle an den Wänden der Röhre sich ablagert.

Das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas brennt im Chlor fort, wobei sich Chlorwasserstoffsäure erzeugt und Kohle ausscheidet. Das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas und das Chlor verbinden sich auch in der Kälte, wenn man beide Gase über Wasser mischt, es bildet sich eine ölartige Flüssigkeit von sehr angenehmem ölätherartigen Geruch, welche ziemlich flüchtig ist.

§. **219.** Die Analyse des Doppelt-Kohlenwasserstoffgases wird auf dieselbe Weise ausgeführt wie die des Einfach-Kohlenwasserstoffgases.

Man bringt in das Eudiometer

Doppelt-Kohlenwasserstoffgas . .	100
Sauerstoff	400

Nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens bleiben 300; kaustisches Kali absorbirt 200 Kohlensäure, welche 100 Kohlendampf und 200 Sauerstoff enthalten. Das im Eudiometer zurückgebliebene Gas ist Sauerstoffgas; es sind also 100 Theile Sauerstoff bei dem Verbrennen des ölbildenden Gases absorbirt worden.

100 Theile dieses Gases enthalten also

200 Wasserstoff

100 Kohlendampf.

2 Volumen Wasserstoffgas wiegen aber	0,1382	14,29
1 „ Kohlendampf	0,8290	85,71
	0,9672	100,00

Diese Zahl nähert sich sehr der beim Versuch gefundenen Dichtigkeit 0,9784.

Die Formel, welche man dem Doppelt-Kohlenwasserstoff gegeben hat, ist C^4H^4.

Das Leuchtgas besteht hauptsächlich aus Doppelt-Kohlenwasserstoffgas.

Flüssige Kohlenwasserstoffarten.

§. 220. Man kennt gegenwärtig eine große Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe; einige sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wie die Kohlenwasserstoffarten, von denen wir eben gesprochen haben; der größere Theil derselben ist flüssig und nur wenige erscheinen im starren, festen Zustande. Die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffarten können, ohne verändert zu werden, überdestilliren; man rechnet sie gewöhnlich unter die Essenzen oder eigentlichen Oele, Namen, welche man denjenigen Flüssigkeiten zu geben gewöhnt ist, welche das Papier nach Art der fetten Oele flecken, allein welche sich von letzteren dadurch unterscheiden, daß sie flüchtig sind; der von fetten Oelen erzeugte Fleck verbleibt, während der Fleck, welcher durch eine Essenz oder ätherisches Oel herrührt, nach Verlauf einiger Zeit verschwindet, weil eben die ätherischen Oele flüchtig sind. Die wichtigste dieser Kohlenwasserstoffarten ist wegen ihrer ausgedehnten Anwendung in den Künsten und Gewerben das Terpentinöl, worunter man eine harzige Flüssigkeit versteht, welche aus gewissen Pinusvarietäten ausschwitzt. Diese Flüssigkeit gibt bei der Destillation ein flüssiges Oel, Terpentinöl und ein Harz, welches im Destillations-Apparate zurückbleibt. Das Terpentinöl kocht bei 150°, seine Dichtigkeit ist 0,86. Man hat ihm die Formel $C^{20}H^{16}$ gegeben.

Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff.

Kohlenstickstoff oder Cyan C^2N oder Cy.

§. 221. Der Kohlenstoff und der Stickstoff bilden eine sehr wichtige Verbindung, das Cyan, welches selbst wieder die Entstehung einer großen Zahl sehr wichtiger Substanzen einleitet, in welchen es die Rolle eines einfachen Körpers spielt. So bildet das Cyan mit dem Wasserstoff eine Säure, die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), welche der Chlorwasserstoffsäure entspricht, und mit den Metallen Cyanüre und Cyanide, welche vollständige Analogie mit dem Chlorür und den Chloriden zeigen. Diese letzteren Cyanverbindungen wer-

den häufig als Reagenzien angewendet, um verschiedene metallische Lösungen charakterisiren, und die einen von den andern unterscheiden zu können.

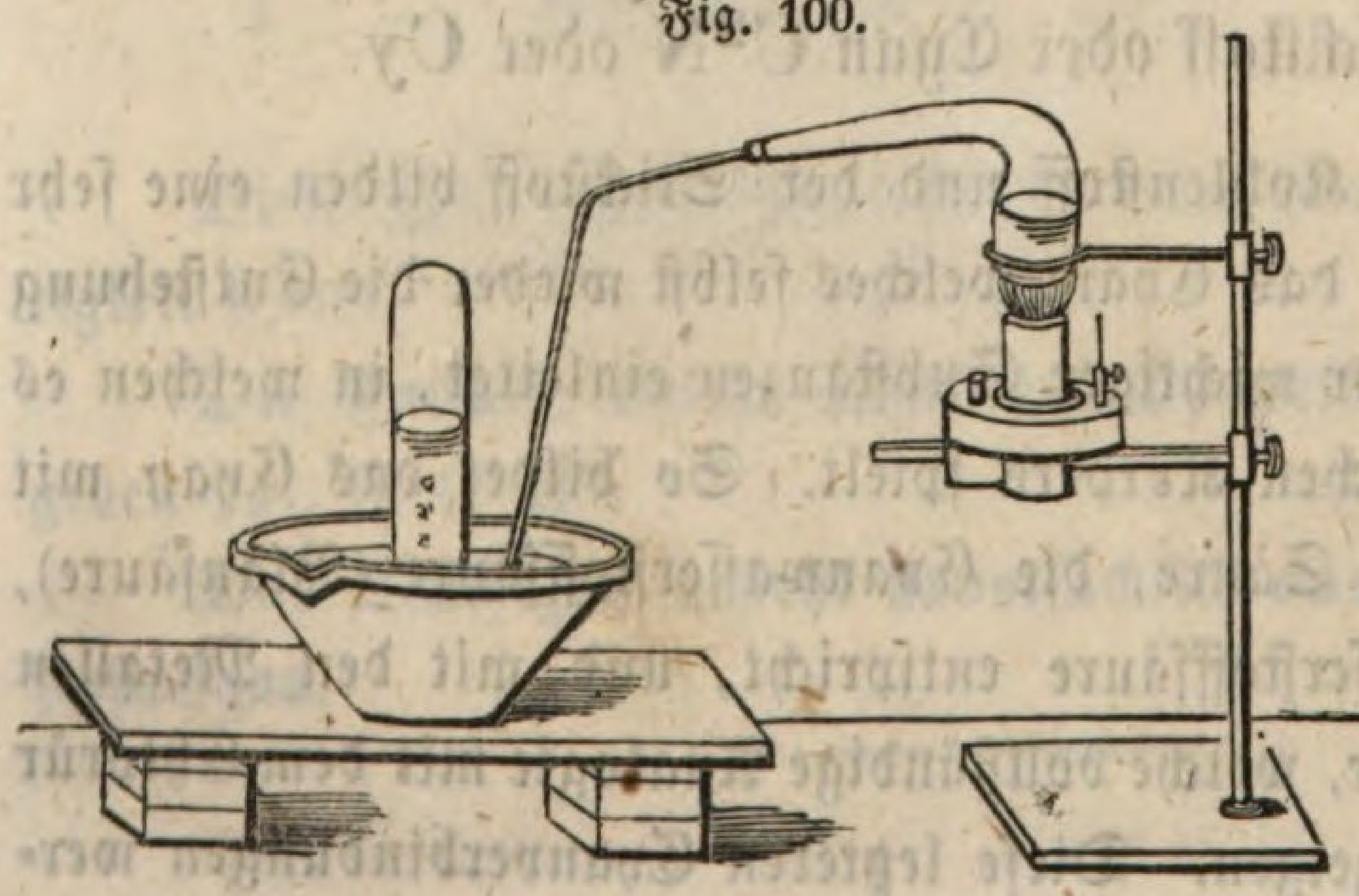
Der Kohlen- und der Stickstoff verbinden sich nicht miteinander; erhitzt man aber in einem Porzellanrohre ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle und leitet dann durch dasselbe einen Strom von Stickgas, so entwickelt sich Kohlenoxydgas und in dem Rückstande findet man, wenn man ihn in Wasser auflöst, eine beträchtliche Menge von Cyankalium, was sich hierbei gebildet hat.

Das Cyankalium wird im Großen fabrikmäßig durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kali in eisernen Gefäßen und von kohlenstoffhaltigen Rückständen dargestellt — welche letzteren man durch unvollständiges Verkohlen thierischer Stoffe, wie z. B. der Abfälle von Fleisch, Knochen, Horn und dergleichen erhält.

Gießt man in eine concentrirte heiße Auflösung von Cyankalium eine heiße Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirtes Quecksilbercyanid aus, was sich durch Umkrystallisiren reinigen läßt. Mittelst des Quecksilbercyanids stellt man leicht das Cyan und die Cyanwasserstoffsäure dar.

Man erhält das Cyan aus dem Quecksilbercyanid durch Erhitzen des letzteren in einer kleinen Glasretorte oder in einer, an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre, welche mit einem Leitungsrohre verbunden ist, wodurch das Gas in einen über Wasser oder besser über Quecksilber befindlichen Cylinder (Fig. 100) geführt wird. Das Quecksilbercyanid zersetzt sich in Cyangas, welches frei wird und in metallisches Quecksilber, welches sich in Form kleiner Tröpfchen in den obern Theilen der Retorte condensirt. Erhitzt man bis auf den Augenblick, in welchem alle Gasentwickelung aufhört, so zeigt sich,

Fig. 100.



daß die Substanz nicht vollständig jene einfache Zersetzung erlitten hat, wie wir sie hier eben angegeben haben; es bleibt ein brauner Körper übrig, der genau eben so zusammengesetzt ist, wie das Cyan und deshalb den Namen Paracyan erhalten hat. Die Menge des Cyans, welche in diesen isomerischen Zustand übergeht, hängt von der Art und Weise ab, in der man das Quecksilbercyanid erhitzt; allein es ist bis jetzt noch nicht geglückt, den Gang der Operation so zu leiten, daß diese Bildung des Paracyans vollständig vermieden wird.

Das Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem starkem Geruch, welcher an das Kirschwasser erinnert. Seine Dichtigkeit ist 1,86.

Das Cyan wird unter dem Drucke von 5 bis 6 Atmosphären, bei gewöhnlicher Temperatur, und eben so in einer Temperatur von 20° unter demselben Drucke flüssig. Das Cyan ist eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit ungefähr 0,9 ist.

Das Cyan verbrennt mit einer eigenthümlichen, sehr charakteristischen purpurrothen Flamme, wobei Kohlensäure und Stickstoff frei wird. Das Wasser löst das 5- bis 6fache seines Volums Cyangas auf, allein es läßt leicht das aufgelöste Gas wieder frei werden, wenn man seine Temperatur erhöht. Die wäßrige Auflösung von Cyan verändert, sich selbst in einer verkorkten Flasche überlassen, bald ihre Farbe und wird braun; nach Verlauf einiger Zeit scheidet sie einen braunen, pulverförmigen Körper aus. Die Zersetzung, welche das Cyan unter diesen Umständen erleidet, ist zu complicirt, als daß wir sie hier erklären könnten, zumal sie noch nicht einmal hinlänglich untersucht ist. Der Weingeist löst sein 20- bis 25faches Volum Cyangas auf.

§. 222. Da das Cyan ein brennbares Gas ist und bei seiner Verbrennung leicht trennbare gasförmige Producte gibt, so könnte man glauben, daß seine Analyse mittelst des Eudiometers leicht auszuführen sei; allein läßt man in einem Eudiometer ein Gemenge von Cyangas und Sauerstoffgas verpuffen, so findet man, daß die Verbrennung immer nur eine unvollständige ist. Man erhält eine vollständige Verbindung, wenn man dem Gemenge von Sauerstoff und Cyangas eine entsprechende Menge des detonirenden Ge-

misches von Sauerstoff und Wasserstoff (in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden) hinzufügt. Man stellt leicht dieses detonirende Gemenge dadurch dar, daß man Wasser durch die Voltaische Säule zersetzt, und beide Gase, welche sich an den zwei Polen der Säule ausscheiden, in einen gemeinschaftlichen Cylinder auffängt.

Cyanwasserstoffsäure H. C^2N oder HCy.

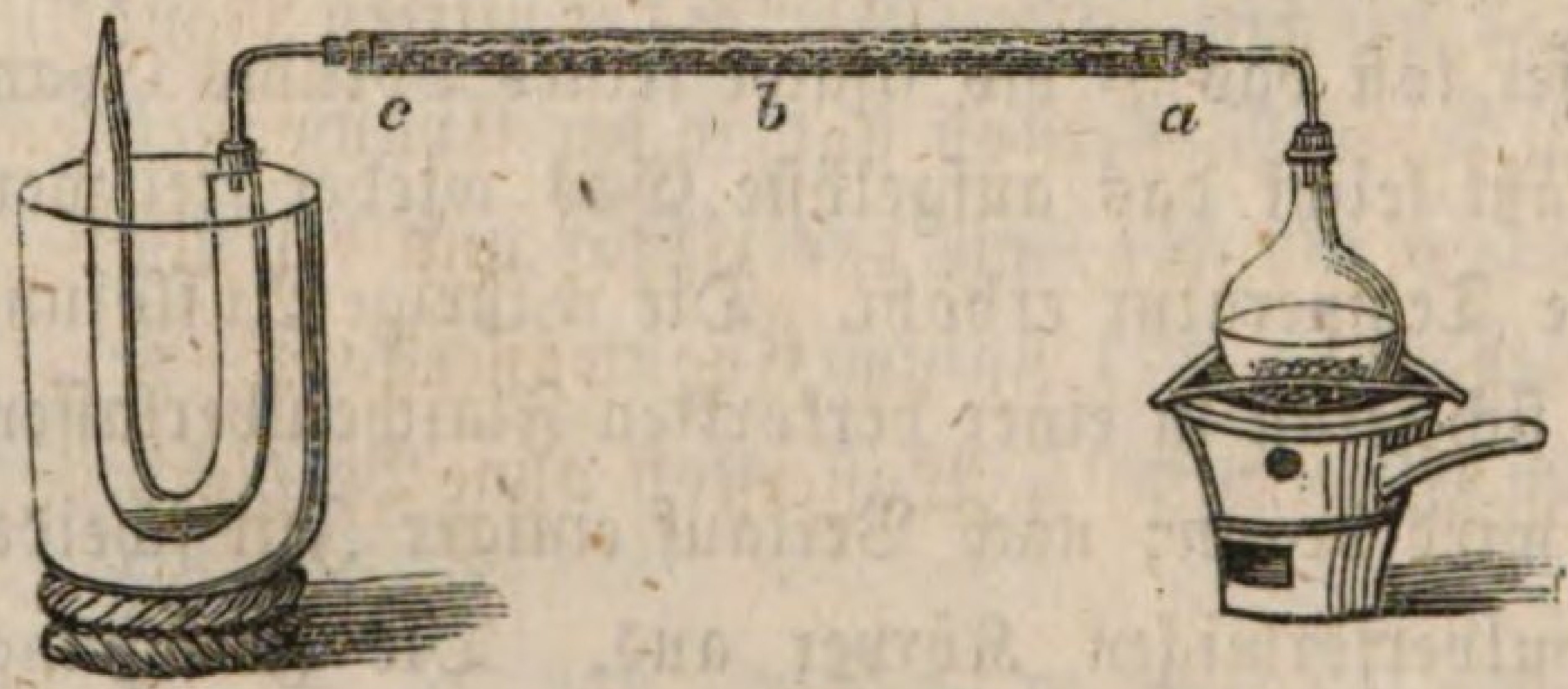
(Blausäure.)

§. 223. Das Cyan und das Wasserstoffgas vereinigen sich nicht direct mit einander. Man erhält die Cyanwasserstoffsäure nur durch Zersetzung der Cyanmetalle mittelst Chlorwasserstoffsäure.

Man kann die Cyanwasserstoffsäure im wasserfreien Zustande oder in wäßriger Lösung darstellen.

Um die wasserfreie Blausäure zu erhalten, zersetzt man Quecksilbercyanid durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure (Fig. 101) in einem Glasballon. Diesen Ballon verbindet man mit dem Rohre *a b c*, dessen erste Hälfte *a b* mit Marmorstücken und dessen zweite Hälfte *bc* mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist. An dem Rohre *a b c* befindet sich ein Uförmiges Rohr, welches mit einer Kältemischung umgeben ist. Die Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Quecksilbercyanid

Fig. 101.



$$HgCy + HCl = HgCl + HCy;$$

es entwickelt sich gasförmige Cyanwasserstoffsäure, allein diese reißt etwas Chlorwasserstoffsäure und Wasserdampf mit sich fort. Das Gasgemenge gelangt in die Röhre *abc*. Die Chlorwasserstoffsäure, bekanntlich eine starke Säure, zersetzt den Marmor; es bildet sich Chlorcalcium, Wasser und Kohlensäure, welche frei wird:

$$CaO.CO^2 + HCl. = CaCl + HO + CO^2;$$

die Cyanwasserstoffsäure, welche im Gegentheil eine schwache Säure

ist, wirkt auf den kohlensauren Kalk nicht ein. Man hat also ein gasförmiges Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und von Wasserdämpfen, welche in die zweite Hälfte der Röhre *bc*, die mit Chlorcalcium gefüllt ist, treten; die Wasserdämpfe allein werden hier absorbirt, während das Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure in die abgekühlte Röhre gelangt. Die Cyanwasserstoffsäure verdichtet sich zu einer Flüssigkeit, während die Kohlensäure im gasförmigen Zustande verbleibt; allein die Cyanwasserstoffsäure enthält nothwendigerweise die ganze Menge von Kohlensäure aufgelöst, welche sie unter den Umständen, unter denen sie sich verdichtet hat, aufzulösen im Stande ist.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei -15^0 fest wird und bei $+26{,}5^0$ kocht. Die Kälte, welche diese Flüssigkeit beim Verdampfen an der Luft erzeugt, reicht gewöhnlich hin, um den flüssig gebliebenen Theil zum Gefrieren zu bringen. Die Dichtigkeit der flüssigen Säure ist 0,697, die der dampfförmigen ist 0,947. Der Geruch der Cyanwasserstoffsäure ist höchst durchdringend und erinnert an den Geruch der bittern Mandeln.

Das Cyangas und der Wasserstoff sind in der Cyanwasserstoffsäure in derselben Weise verbunden, wie das Chlor und der Wasserstoff in der Chlorwasserstoffsäure. 1 Volum Cyanwasserstoffsäure enthält nämlich $\frac{1}{2}$ Volum Cyan und $\frac{1}{2}$ Wasserstoff ohne Verdichtung; man hat

$\frac{1}{2}$ Dichtigkeit des Wasserstoffs . .	0,0346
$\frac{1}{2}$ „ „ Cyans	0,9300
	0,9646.

Der directe Versuch hat aber für die Dichtigkeit des Cyanwasserstoffgases 0,947 ergeben.

§. **224.** Die flüssige Cyanwasserstoffsäure muß in Glasröhren verschlossen werden, welche man vor der Lampe zuschmilzt, und welche man in der Weise füllt, wie wir es bei der schwefligen Säure angegeben haben (§. 142). Allein dieses Product erhält sich nicht lange, ohne verändert zu werden; nach Verlauf weniger Tage bräunt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung einer braunen pulverförmigen Sub-

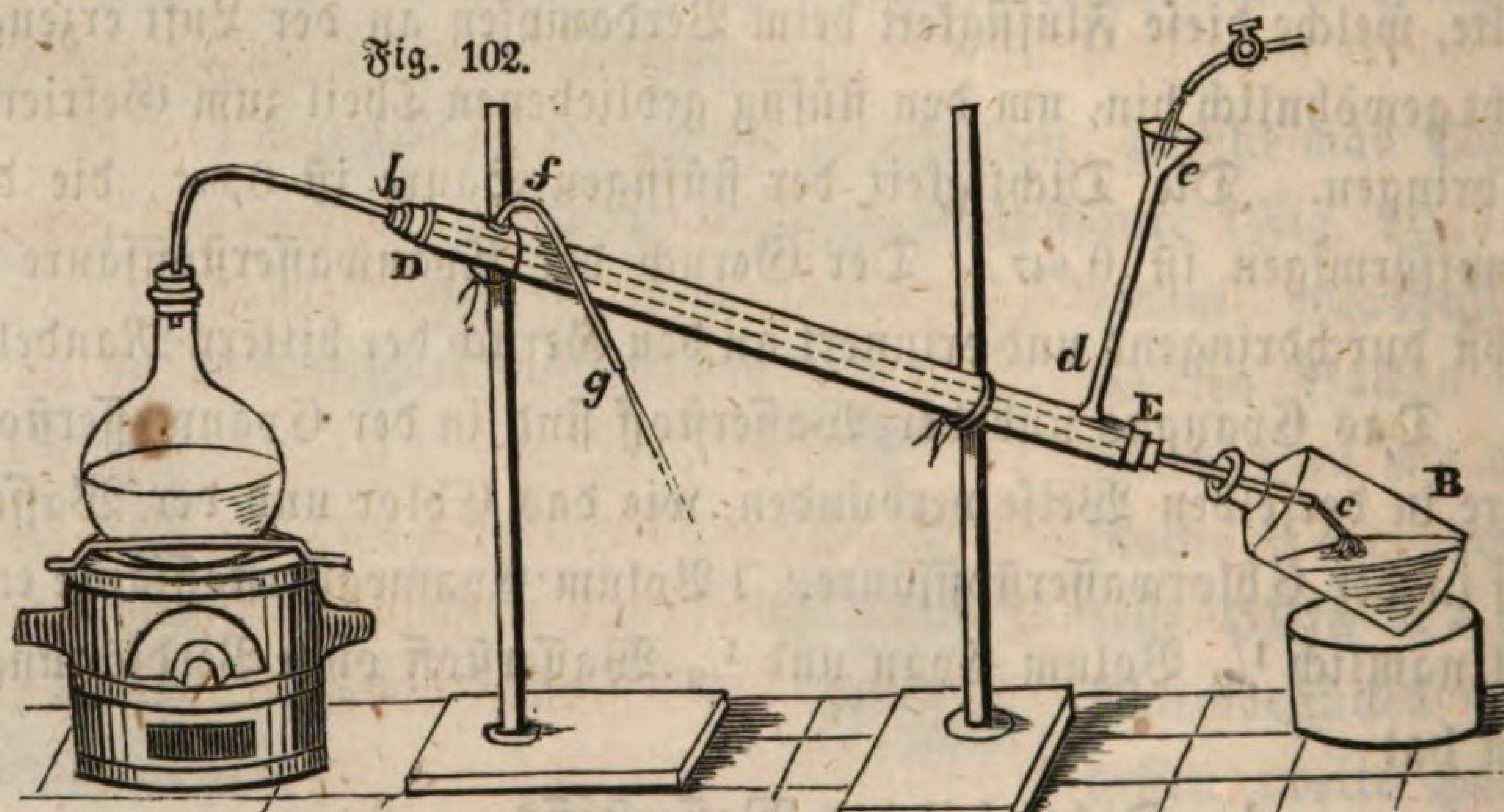
stanz. Der chemische Vorgang, welcher dabei stattfindet, ist sehr complicirt und noch nicht vollständig erklärt.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure genannt, ist eins der heftigsten Gifte, welches wir kennen. Ein Tropfen dieser Säure einem Hunde auf die Zunge gebracht, ruft dessen Tod sofort hervor. Es ist also eine Substanz, mit welcher man mit der allergrößten Vorsicht umzugehen hat, und welche man einzuathmen ganz besonders vermeiden muß.

Die Cyanwasserstoffsäure löst sich in allen Verhältnissen im Wasser. Man stellt sehr häufig wäßrige Auflösungen derselben in den Apotheken für medicinische Zwecke dar.

Zur Darstelluug wäßriger Lösungen der Cyanwasserstoffsäure bringt man in einen Kolben *A* (Fig. 102) ein Theil Kaliumeisen-

Fig. 102.



cyanür oder Blutlaugensalz (Doppelcyanür von Kalium und Eisen $2\ KCy + FeCy$), und $1\frac{1}{2}$ Theil concentrirte Schwefelsäure, welche mit 2 Theile Wasser verdünnt worden ist. Man verbindet diesen Kolben mit einer Glasröhre *abc*, die sich in einem Blechcylinder *DE* befindet, durch welchen man einen Strom kaltes Wasser fließen läßt (Liebig'scher Kühlapparat); die Röhre taucht bei *c* in die Flasche *B*, welche etwas Wasser enthält und möglichst gut abgekühlt wird.

Man erwärmt den Kolben auf einem Wasserbade. Jenachdem man mehr oder weniger Wasser in die Flasche *B* bringt, erhält man stärkere oder schwächere Auflösungen von Cyanwasserstoffsäure. In allen Fällen ist es zweckmäßig, sich Gewißheit zu verschaffen, in wel-

chem Verhältniß die Säure in der Flüssigkeit gelöst ist. Zu diesem Zwecke reicht es hin, ein bestimmtes Volum davon zu nehmen und dieses mit salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen; es bildet sich ein Niederschlag von Cyansilber, aus dessen Gewicht man die Menge der Cyanwasserstoffsäure leicht berechnen kann.

Man erhält auch dadurch eine wäßrige Auflösung von bestimmter Stärke, wenn man eine bekannte Menge von Quecksilbercyanid in einer gewissen Quantität Wasser löst und durch diese Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet; allein die Lösung enthält in diesem Falle dann auch etwas Schwefelwasserstoff. Man kann letzteren daraus abscheiden, wenn man die Flüssigkeit einige Augenblicke mit kohlensaurem Bleioxyd schüttelt.

Die Auflösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser verändert sich ziemlich schnell; sie darf also nur kurze Zeit vor ihrer Anwendung bereitet werden.

Schwefelkohlenstoff CS^2.

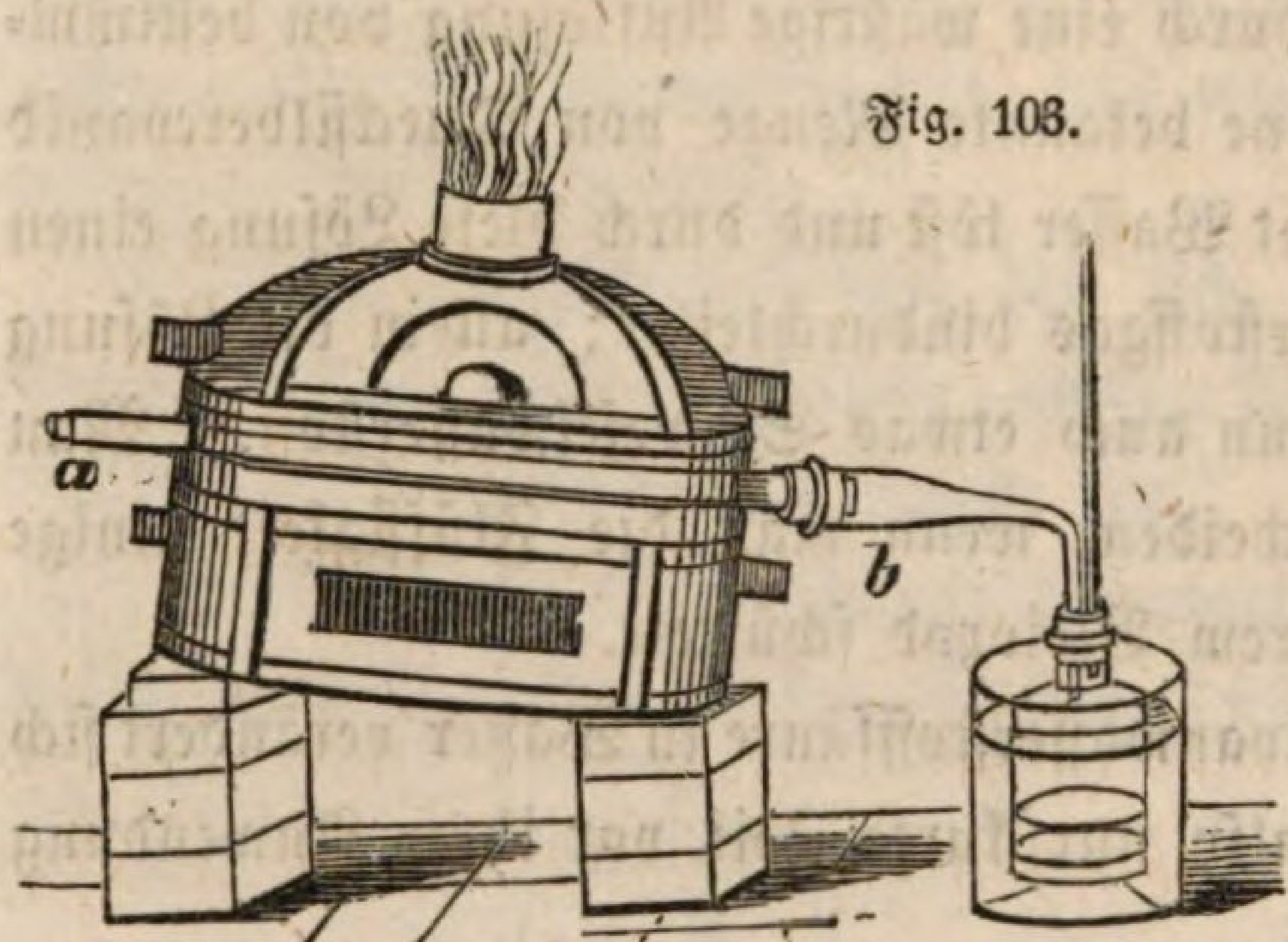
(Kohlensulphid.)

§. 225. Der Schwefel und der Kohlenstoff verbinden sich nicht, wenn man diese beiden Körper unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre mit einander erhitzt; der Schwefel destillirt, ehe das Gemenge eine Temperatur erreicht hat, welche hoch genug ist, um eine Vereinigung stattfinden zu lassen. Wenn man aber in einem Porzellanrohre Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt und alsdann Schwefeldämpfe darüber leitet, so findet eine Verbrennung der Kohle in den Schwefeldämpfen, ähnlich wie im Sauerstoffgase, statt. Wenn Kohle in Sauerstoff verbrennt, so bildet sich Kohlensäure CO^2; verbrennt Kohle in Schwefeldämpfen, so bildet sich Schwefelkohlenstoff CS^2. Es ist jedoch bei der Verbrennung im Sauerstoff das Vorhandensein eines Ueberschusses des Gases nöthig, widrigenfalls sich Kohlenoxydgas CO bildet. Man hat nicht etwas ähnliches zu fürchten, wenn die Verbrennung der Kohle in Schwefeldämpfen erfolgt; es bildet sich immer nur Schwefelkohlenstoff, und es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine Verbindung des Schwefels mit dem Kohlenstoff zu er-

zeugen, welche weniger Schwefel als das Kohlensulphid enthielte.

Um Schwefelkohlenstoff darzustellen, füllt man eine Porzellanröhre mit kleinen Stückchen von zerstoßenen, gut ausgeglühten Kohlen, und bringt dieses Rohr in einen Reverberirofen (Fig. 103). Das Ende *a* des Rohrs ist mit einem Kork verschlossen und steht, damit dieser Kork nicht verkohlt, etwas aus dem Ofen heraus. Am andern Ende *b* des Rohrs wird ein gebogener Vorstoß befestigt, dessen Schnabel nur wenig in das Wasser der Vorlage taucht.

Fig. 103.



Wenn das Porzellanrohr bis zur Rothgluth erhitzt ist, bringt man bei *a* ein Stück Schwefel in das Rohr und verschließt die Oeffnung sofort wieder mit dem Korke. Der Schwefel schmilzt, und da das Rohr ein wenig von *a* nach *b* geneigt ist, so fließt der geschmolzene Schwefel nach den stärker erhitzten Theilen des Rohres, wo er verdampft. Der Schwefeldampf streicht über die glühenden Kohlen; es bildet sich Schwefelkohlenstoff, welcher sich im Vorstoß verdichtet und in öligen Tropfen durch das Wasser der Flasche zu Boden sinkt. Sobald die Entwickelung der Dämpfe aufhört, bringt man ein neues Stück Schwefel in die Röhre, und fährt damit so lange fort, bis die Kohle im Rohre zum größten Theile verschwunden ist.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der Vorlage befindet, erscheint in gelben öligen Tropfen, welche schwerer als Wasser sind; er ist nicht rein und enthält immer mehr oder weniger Schwefel aufgelöst. Um ihn zu reinigen, destillirt man von Neuem in einer Glasretorte; der Schwefel bleibt in derselben zurück, während der Schwefelkohlenstoff in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, welches ihm sein Wasser entzieht, worauf man es nochmals in einem vollkommen trockenen Apparate destillirt.

§. 226. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, äußerst bewegliche Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, äußerst unangenehmen Geruche. Seine Dichtigkeit ist

bei 0^{0} . . . 1,293

„ 15^{0} . . . 1,271.

Er kocht unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre bei 48^{0}, so daß seine Dämpfe schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Tension haben; der Kohlenwasserstoff verdampft sehr schnell und bringt eine große Kälte hervor.

Der Schwefelkohlenstoff löst sich nicht beträchtlich in Wasser; das Wasser aber, welches längere Zeit mit ihm in Berührung gewesen ist, nimmt den Geruch desselben an. Aether und absoluter Alkohol löst Kohlensulphid in unbegrenzter Menge auf; denn diese drei Flüssigkeiten können in jedem Verhältniß mit einander gemischt werden.

Der Schwefelkohlenstoff brennt in der Luft mit blauer Flamme, wobei sich Kohlensäure und schweflige Säure bilden.

Der Schwefelkohlenstoff löst Phosphor und Schwefel in größeren Mengen auf; überläßt man diese Lösungen einer langsamen Verdunstung, so setzt sich Schwefel und Phosphor in regelmäßigen Krystallen daraus ab. Wir haben gesehen (§. 63), daß man den Schwefel hierbei in Krystallen erhält, welche dieselbe Form haben, als die natürlichen Schwefelkrystalle in den Solfataren.

Der Schwefelkohlenstoff zeigt dieselben Aequivalentverhältnisse als die Kohlensäure. Ebenso wie sich die Kohlensäure mit den Metalloxyden RO verbindet und kohlensaure Salze $RO.CO^2$ bildet, ebenso vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff mit den Schwefelmetallen von der Formel RS, um wirkliche Salze $CS^2.RS$ zu bilden, welche oft mit den entsprechenden Sauerstoffsalzen $CO^2.RO$ isomorph sind.

Diese Eigenschaft hat mit Recht Veranlassung gegeben, den Schwefelkohlenstoff als eine Säure zu betrachten und sie mit dem Namen Carbonsulphid zu bezeichnen; man nennt deshalb ihre Verbindungen mit den Einfach-Schwefelmetallen ganz richtig Sulphocarbonate oder deutsch schwefelkohlenstoffsaure Salze.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, mit dem Sauerstoff und mit dem Stickstoff.

§. 227. Man kennt gegenwärtig eine beträchtliche Zahl von ternären Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und ebenso eine Menge quaternäre Verbindungen, welche außer diesen drei Elementen noch Stickstoff enthalten. Diese Substanzen bietet uns das organische Reich dar; eine große Zahl derselben findet sich fertig gebildet vor, andere bilden sich, wenn man vorhandene organische Stoffe dem Einflusse entsprechender Reagenzien aussetzt. Das Studium dieser Körper umfaßt gewöhnlich unter dem Namen organische Chemie einen speziellen Theil des chemischen Gesammtgebiets. Es ist uns nicht möglich, hier dieses Studium zu umfassen; denn dieses würde Erörterungen in Anspruch nehmen, deren Umfang mit den engen Grenzen dieses Buches nicht im Einklange stehen würden. Wir beschränken uns, hier summarisch einige ternäre Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs zu beschreiben, welche häufig in den Laboratorien angewendet werden, und die allgemeinen Methoden auseinander zu setzen, mit deren Hülfe man die elementare Zusammensetzung von Substanzen organischen Ursprungs bestimmt.

Alkohol $C^4 H^6 O^2$.

§. 228. Der Alkohol ist ein flüssiger Körper, welcher sich durch die Gährung des Traubensaftes und überhaupt zuckerhaltiger Flüssigkeiten bildet. Man stellt den Alkohol dadurch dar, daß man in einem Destillirapparate Wein, Bier, Obstwein oder andere Flüssigkeiten, welche durch Gährung alkoholhaltig geworden sind, destillirt; die ersten Antheile der Flüssigkeit, welche bei der Destillation übergehen, sind reicher an Alkohol als der Rückstand, und wenn man die Destillation im günstigsten Augenblicke unterbricht, so enthält der Rückstand kaum noch Spuren von Alkohol. Man unterwirft den übergegangenen Theil von Neuem der Destillation, wobei man von Zeit zu Zeit die Vorlage wechselt (fractionirte Destillation); die zuerst übergegangenen Flüssigkeiten sind reicher an Alkohol, welcher nach und nach abnimmt, und man erhält bei der fractionirten Destillation alkoholhaltige Flüssig-

keiten, welche je nach ihrer Reichhaltigkeit verschiedene Namen führen: das Destillat, welches 50 bis 55 Procent Alkohol enthält, pflegt man Branntwein zu nennen; enthält es mehr, so bezeichnet man es mit dem Namen Spiritus. Wenn man den Destillationsprozeß gut zu leiten versteht, so erhält man Destillate von 85 bis 90 Procent Alkohol.

Um die letzten Antheile Wasser zu entfernen, muß man die alkoholischen Flüssigkeiten mit Körpern in Berührung bringen, welche große Verwandtschaft zum Wasser haben, und sich nicht mit dem Alkohol fest verbinden. Der gebrannte, fein gepulverte Kalk wird hierzu mit Vortheil verwendet; man bringt den Alkohol mit ungefähr $1/3$ seines Gewichts mit gebranntem Kalk in eine Flasche, schüttelt sie zu wiederholten Malen und destillirt nach 24 Stunden ihren Inhalt auf dem Wasserbade. Der Alkohol, welchen man auf diese Weise erhält, ist nur durch geringe Spuren von Wasser verunreinigt, wenn die alkoholhaltige Flüssigkeit schon vor der Behandlung mit Kalk ziemlich stark war. Man erhält den Alkohol vollkommen wasserfrei, wenn man den von Kalk abdestillirten Spiritus schließlich nochmals über geschmolzenem, fein gepulvertem kohlensaurem Kali abzieht.

Der wasserfreie oder absolute Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und angenehmem Geruche. Er wird bei — 90^{0} noch nicht fest und kocht bei $87{,}4^{0}$. Seine Dichtigkeit ist bei 0^{0} genau 0,815, seine Dampfdichte ist auf Luft bezogen 1,5890. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^4H^6O^2$ und sein Aequivalent $C^4H^6O^2$ wird durch 4 Volumen Dampf ausgedrückt.

Der absolute oder mehr oder weniger mit Wasser verdünnte Alkohol wird häufig in den Laboratorien als Lösungsmittel angewendet. Er löst im Allgemeinen die Gase reichlicher als das Wasser. Eine große Zahl von Verbindungen, welche im Wasser sehr löslich sind und an der Luft zerfließen, lösen sich im Alkohol auf, selbst im absoluten, so z. B. das Aetzkali, Aetznatron, Chlorcalcium, Chlorstrontium, der salpetersaure Kalk, die salpetersaure Magnesia u. s. w. Er löst häufig in Wasser sehr leicht lösliche Stoffe noch reichlicher auf, als wie das Wasser; z. B. das Chloryd, Bromyd und Jodit

des Quecksilbers. Endlich löst er eine große Zahl organischer, in Wasser unlöslicher Substanzen auf. Der Alkohol wird häufig in der analytischen Chemie zur Trennung von Stoffen verwendet, welche im Wasser löslich, im Alkohol aber sehr ungleich löslich sind.

Der Alkohol ist sehr leicht brennbar, er brennt mit wenig glänzender Flamme, entwickelt jedoch bei seinem Verbrennen viel Wärme. Die Spirituslampe leistet in den Laboratorien große Dienste und vorzüglich bei Analysen, weil sie das Erhitzen der die zu untersuchenden Körper enthaltenden Gefäße in sehr hoher Temperatur gestattet, ohne daß hierbei das Gewicht der Gefäße eine Aenderung erlitte; und dies ist ein Vortheil, welchen man nicht hat, wenn die Gefäße mit Kohlen erhitzt werden, deren Asche sich häufig mit dem Material der Gefäße verbindet.

Aether C^4H^5O.

§. **229.** Wir haben gesehen (§. 218), daß wenn man 1 Theil Alkohol $C^4H^6O^2$ mit 5 oder 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, derselbe die Elemente von 2 Aequivalent Wasser verliert und sich Doppelt-Kohlenwasserstoff C^4H^4 entwickelt. Wenn man 1 Theil Alkohol mit $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure erhitzt, so verliert derselbe die Elemente von nur 1 Aequivalent Wasser und es bildet sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit: Aether C^4H^5O. Der Aether ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von lebhaftem, angenehmem Geruche und scharfem, brennendem Geschmacke. Seine Dichtigkeit bei 0° ist 0,736; er widersteht den niedrigsten Temperaturen ohne zu gefrieren, und kocht bei 35,5°; die Dichtigkeit seines Dampfes im Vergleich zu der der Luft ist 2,586. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C^4H^5O, welche 2 Volumen Dampf ausdrückt.

Der Aether ist sehr leicht entzündlich; er brennt mit einer Flamme, welche einen eigenthümlichen Glanz besitzt und an die ihm genäherten kalten Körper Ruß absetzt. Er verdampft sehr schnell an der Luft, weil er eben sehr flüchtig ist und gibt dann explosive Gemische, welche häufig schwere Unglücksfälle verursacht haben. Der Aether löst sich in 9 Theilen Wasser auf; fügt man eine größere Menge Aether hinzu, so bildet der Theil, welcher sich nicht in Wasser löst, eine besondere

Lage über der Flüssigkeit. Der Aether löst auch etwas Wasser auf, Alkohol und Aether lassen sich in jedem Verhältniß mischen.

Der Aether wirkt lebhaft auf den thierischen Organismus ein und zeigt eine Art Trunkenheit. Sein Dampf wird schnell von den Respirationsorganen absorbirt und erzeugt bald eine Art Betäubung, welche von Empfindungslosigkeit begleitet ist. Man hat in der neuesten Zeit sich dieser merkwürdigen Einwirkung des Aethers bedient, um Personen empfindungslos zu machen, welche sich chirurgischen Operationen unterziehen. Mehrere organische flüchtige Flüssigkeiten erzeugen eine ähnliche Wirkung; man gibt gegenwärtig dem Chloroform den Vorzug.

Essigsäure $C^4H^3O^3.HO$.

§. **230.** Die mit Wasser verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten verändern sich bald in Berührung mit gewissen stickstoffhaltigen Substanzen an der Luft; der Alkohol $C^4H^6O^2$ absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in einen sauren Körper, in Essigsäure $C^4H^3O^3.HO$. Der Wein, die alkoholhaltigen Getränke im Allgemeinen verwandeln sich also in Berührung mit Luft und sogenannten Fermenten in Weinessig, welcher seine sauren Eigenschaften der Gegenwart von Essigsäure verdankt. Der Weinessig ist also eine verdünnte Lösung von Essigsäure, welche unter andern die nicht gährbaren Stoffe enthält, die in der alkoholischen Flüssigkeit vorhanden waren. Will man daraus reine Essigsäure darstellen, so muß man den Weinessig der Destillation unterwerfen. Es geht anfangs eine sehr schwache Flüssigkeit über; die späteren Destillate enthalten mehr Säure; das zuletzt übergegangene ist am reichsten darin, allein es ist gewöhnlich von Zersetzungsproducten, fremdartigen Substanzen verunreinigt. Man sättigt die reichsten Flüssigkeiten mit kohlensaurem Natron und erhält durch Abdampfen essigsaures Natron in Krystallen. Dieses essigsaure Natron wird mittelst Schwefelsäure zersetzt, welche, je nach der Stärke der Essigsäure, die man erhalten will, vorher mit mehr oder weniger Wasser verdünnt wird.

Man stellt gegenwärtig eine große Quantität Essigsäure aus sauren Flüssigkeiten dar, welche man bei der trockenen Destillation

des Holzes erhält. Diese Destillation liefert sehr complicirte Producte: Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Einfach-Kohlenwasserstoffgas, Wasser, welches Essigsäure, eine flüchtige Flüssigkeit, Holzgeist sowie einige andere lösliche Substanzen enthält, und endlich eine schwarze theerartige Masse. Um daraus die Essigsäure zu gewinnen, sättigt man zunächst diese Flüssigkeiten mit Kreide; man erhält eine Lösung von essigsaurem Kalk, welche man durch schwefelsaures Natron zersetzt; es bildet sich essigsaures Natron und schwefelsaurer Kalk, welcher letztere sich beinahe gänzlich ausscheidet, weil er eine geringe Löslichkeit besitzt. Man verdampft die Flüssigkeit zur Trockniß und erhitzt den Rückstand von essigsaurem Natron auf 200 bis 250°, eine Temperatur, in welcher sich das essigsaure Natron nicht verändert, die beigemengten empyreumatischen Stoffe jedoch zersetzt werden. Man destillirt hierauf 3 Theile geröstetes essigsaures Natron mit 9,7 Th. Schwefelsäure; das erste übergehende Drittel, welches aus einer schwachen Essigsäure besteht, wird bei Seite gesetzt; die beiden andern Drittel bestehen aus sehr concentrirter Essigsäure, welche jedoch meistens etwas Schwefelsäure enthält. Um sie davon zu reinigen, destillirt man das Product über wasserfreiem essigsaurem Natron. Die so erhaltene Essigsäure befindet sich noch nicht im concentrirtesten Zustande; man setzt sie einer sehr niedrigen Temperatur aus, indem man das Gefäß, welches sie enthält, entweder mit Eis oder noch besser mit einer Kältemischung umgibt; die Säure im Maximum der Concentration $C^4H^3O^3.HO$, nimmt krystallinischen Zustand an und scheidet sich aus einer wasserhaltigeren Säure aus, welche man abgießt. Man vereinigt die krystallisirte Säure und bringt sie, nachdem man sie geschmolzen hat, nochmals in die Kältemischung. Diesmal läßt man nur die Hälfte des Products gefrieren und gießt den noch flüssigen Theil ab; die feste Säure kann dann als möglichst concentrirt betrachtet werden.

Die Essigsäure im Maximum der Concentration, oder das Einfach-Essigsäurehydrat $C^4H^3O^3.HO$ ist in niedriger Temperatur fest; es schmilzt bei $+ 16^0$. Die Dichtigkeit des Einfach-Essigsäurehydrats ist bei $+ 18^0$ genau 1,063; sein Geruch ist lebhaft und durchdringend, sein Geschmack kühlend sauer, allein die Essigsäure zieht in diesem

Zustande der Concentration Blasen auf der Haut und erzeugt Geschwulst; sie kocht bei 120°. Ihre Dampfdichte ist 2,09. Dem Aequivalente $C^4H^4O^3 + HO$ entsprechen wie beim Alkohol 4 Volumen Dampf. Die Essigsäure läßt sich mit dem Wasser in allen Verhältnissen mischen; nach dem ersten Zusatze von Wasser nimmt die saure Flüssigkeit eine Dichtigkeit an, welche größer ist, als die des Einfach-Essigsäurehydrats; die größte Dichtigkeit, welche der Säure $C^4H^3O^3 + 3HO$ angehört, ist 1,079. Fügt man noch mehr Wasser hinzu, so nimmt die Dichtigkeit wieder ab. Hieraus folgt, daß man sich nicht des Aërometers bedienen kann, um den Gehalt einer verdünnten Essigsäure zu bestimmen.

Weinsteinsäure $C^8H^4O^{10}.2HO$.

§. 231. Die Weinsteinsäure ist eine der wichtigsten organischen Säuren; sie findet sich in einer großen Zahl von Früchten: in den Weintrauben, in den Ananas, in den Maulbeeren und in verschiedenen andern Früchten. Wenn man die Weinsteinsäure fabrikmäßig darstellen will, so bedient man sich immer des Saftes der Weinbeeren; die Weinsteinsäure befindet sich darin als doppelt weinsteinsaures Kali und als neutraler weinsaurer Kalk; beide Salze sind darin aufgelöst, denn das erste ist sehr löslich und das zweite, welches im Wasser unlöslich ist, löst sich leicht in einer sauren Flüssigkeit, also hier in doppeltweinsteinsaurem Kali. Wenn der Saft der Trauben behufs der Weinbereitung der Gährung unterworfen wird, so scheiden sich die beiden genannten Salze langsam aus, weil sie in einer alkoholischen Lösung unlöslich sind und bilden eine zusammenhängende Kruste an den Wänden der Fässer. Diese Kruste, welche den Namen W e i n s t e i n führt, ist roth oder weiß, je nach der Farbe des Weins, aus welchem sie sich absetzte; dieser rohe Weinstein ist noch durch viele fremdartige Substanzen verunreinigt, um denselben zu reinigen, verwandelt man ihn in ein feines Pulver und läßt ihn mehrere Stunden lang mit einer hinlänglichen Menge Wasser kochen, worauf man die Flüssigkeit abkühlen läßt; nach Verlauf einiger Tage haben sich an den Wänden des Gefäßes Krystalle abgesetzt und Unreinigkeiten zu Boden geschlagen, welche eben aus jenen

fremdartigen Substanzen bestehen. Man trennt die Krystalle hiervon und löst sie von Neuem in kochendem Wasser auf; in die Lösung wird Thon und Thierkohle gebracht, um die Unreinigkeiten zu entfernen, worauf man die Flüssigkeit kochend filtrirt. Dieselbe gibt beim Abkühlen sehr reine Krystalle von doppelt weinsaurem Kali, den cremor tartari des Handels.

Um die Weinsäure aus dem gereinigten Weinstein abzuscheiden, löst man ihn in der zehnfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers und setzt zu der Lösung nach und nach fein gepulverte Kreide, solange dieselbe ein Aufbrausen verursacht; der Kalk bildet mit der Hälfte der Weinsäure unlöslichen weinsteinsauren Kalk und die andere Hälfte der Säure bleibt mit dem Kali als neutrales weinsaures Kali verbunden in der Flüssigkeit zurück. Man fügt alsdann eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, bis durch dasselbe kein Niederschlag mehr gebildet wird; auf diese Weise wird alle Weinsäure als weinsaurer Kalk niedergeschlagen. Beide Partieen weinsaurer Kalke werden vereinigt und durch Schwefelsäure, welche mit dem drei- bis vierfachen ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, zersetzt; zu 100 Theilen cremor tartari nimmt man gewöhnlich 52 Theile concentrirter Schwefelsäure, was wenig mehr ist, als man gerade zur Zersetzung des weinsauren Kalkes bedarf. Man trennt den gebildeten schwefelsauren Kalk durch das Filter und verdampft die saure Flüssigkeit bis zu Syrupconsistenz; hierauf überläßt man sie an einem warmen Orte sich selbst, damit sie nicht zu klebrig wird. Auf die Weise erhält man schöne Krystalle von Weinsäure, welche man gewöhnlich durch Umkrystallisiren nochmals reinigt. Diese Säure wird in großen Massen für die Färbereien dargestellt.

Die Krystalle der Weinsäure sind ziemlich groß und sehr häufig vollkommen gut ausgebildet; ihre Dichtigkeit ist 1,75. Das kochende Wasser löst ungefähr sein doppeltes Gewicht davon auf, während kaltes Wasser nur wenig mehr als sein Gewicht davon auflöst; durch Alkohol wird die Weinsäure ebenfalls, jedoch schwieriger aufgelöst. Die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure entspricht der Formel $C^8H^6O^{12}$, man schreibt dieselbe jedoch gewöhnlich $C^8H^4O^{10}$. 2HO. Diese beiden Aequivalente Wasser können nicht durch Hitze

aus der Säure entfernt werden, ohne daß sich dieselbe hierbei verändert; in wasserfreien weinsauren Salzen werden sie durch 2 Aequiv. der Base ersetzt. Dieselbe Base bildet gewöhnlich zwei Salze mit der Weinsäure, von denen das erstere nach der Formel $2RO. C^8H^4O^{10}$ ein neutrales, das andere nach der Formel $(RO + HO)\ C^8H^4O^{10}$ ein saures Salz ist.

Elementar-Analyse der organischen Substanzen.

§. **232.** Die größte Zahl der Pflanzenstoffe besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; allein eine Menge derselben, sowie der größte Theil der animalischen Stoffe enthalten außerdem noch Stickstoff. Der Kohlen- und der Wasserstoff werden zugleich bei einem und demselben Versuche bestimmt; der Stickstoff muß nach einer besondern Methode ermittelt werden und der Sauerstoff wird durch die Differenz bestimmt, d. h. man zieht die gefundenen Gewichtsmengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff von dem Gewichte der zur Analyse verwendeten Substanz ab und betrachtet den sich hierbei ergebenden Rest als das Gewicht des Sauerstoffs.

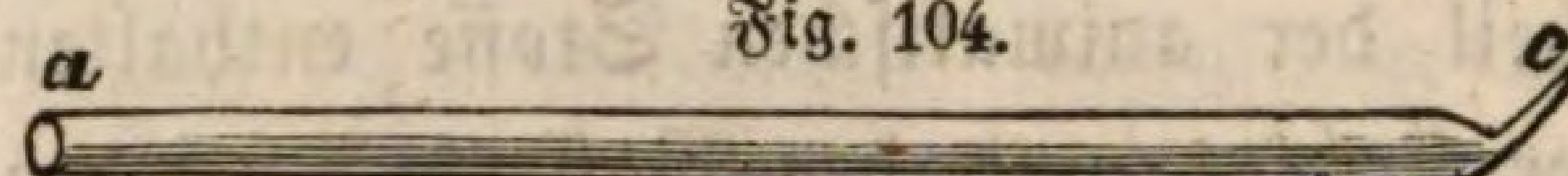
Die Bestimmung des Kohlen- und des Wasserstoffs geschieht dadurch, daß man die zu untersuchende organische Substanz mit metallischen Oxyden verbrennt, welche beim Erhitzen leicht Sauerstoff abgeben, also leicht reducirbar sind. Der Wasserstoff verändert sich dabei in Wasser, welches von einer Substanz absorbirt wird, die sehr begierig Feuchtigkeit anzieht, wie z. B. Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure; der Kohlenstoff bildet Kohlensäure, welche sich mit einer gewogenen Menge Aetzkali vereinigt; aus der Gewichtszunahme des Aetzkalis ergibt sich das Gewicht der gebildeten Kohlensäure, ebenso wie die Gewichtszunahme des Chlorcalciums oder der concentrirten Schwefelsäure die Gewichtsmenge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers anzeigt. Man bedient sich gewöhnlich zur Verbrennung des Kupferoxydes CuO. Ehe man dasselbe zur Analyse verwenden kann, muß man es in einem irdenen Tiegel ausglühen, um den organischen Staub, mit welchem es verunreinigt sein könnte, völlig zu zerstören, und die Feuchtigkeit auszutreiben, welche es aus

der Luft angezogen hat, denn es ist eine sehr hygroskopische Feuchtigkeit. Wenn es möglich ist, wendet man das Kupferoxyd, ehe es vollständig erkaltet ist, zur Analyse an, um ihm nicht Zeit zu lassen, von Neuem hygroskopische Feuchtigkeit anzuziehen.

§. **233.** Betrachten wir zunächst die Analyse von Substanzen, welche nur Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff enthalten, nehmen wir außerdem an, daß der zu untersuchende Körper fest und nicht flüchtig, sowie, daß er nicht in einer Temperatur unter 100° zersetzbar sei.

Die Verbrennung geschieht in einem Rohr *a b* (Fig. 104) aus möglichst sehr schmelzbarem Glase, dessen innerer Durchmesser etwa 15 Millimeter ist. Man gibt dieser Röhre eine Länge von einem halben Meter und zieht dieselbe an einem Ende zu einer zugeschmolzenen Spitze *c* aus, welche aufwärts gebogen ist. Das andere Ende *a* bleibt offen, nur muß man die scharfen Ränder derselben vor der Lampe etwas abrunden, damit sie nicht den Kork, welchen man hier in der Röhre befestigt, zerschneiden; man trocknet dieses Rohr vollständig und um allen Staub, welcher an den Wandungen anhängen könnte, zu entfernen, bringt man etwas Kupferoxyd hinein, welches man, nachdem die Röhre damit ausgeschwenkt worden ist, bei Seite bringt.

Fig. 104.



Von der organischen Substanz, welche zur Analyse bestimmt und in ein feines Pulver übergeführt worden ist, wiegt man einen Theil, der der Verbrennung unterworfen werden soll, möglichst genau ab; er variirt je nach Umständen von 0,300 bis 0,500 Gramm. Die organische Substanz wird mit dem Kupferoxyd in einem Mörser innig vermengt, welchen man vorher in einer Trockenröhre, um ihn von aller anhängenden Feuchtigkeit zu befreien erwärmt hat. Man mengt in diesem Mörser die organische Substanz mit so viel Kupferoxyd, daß das Gemenge 1 bis 2 Decimeter der Verbrennungsröhre erfüllt und bringt dasselbe so schnell wie möglich in diese hinein. Damit nicht die geringste Spur der organischen Substanz im Mörser bleibe, spühlt man ihn mit kleinen Mengen Kupferoxyd aus, welche man ebenfalls in die Verbrennungsröhre schüttet; endlich wird das Rohr vollends mit reinem Kupferoxyd gefüllt.

§. 234. Das Verbrennungsrohr, welches auf diese Weise gefüllt ist, wird jetzt mit einem bandförmigen Streifen von dünnem, frisch ausgeglühtem Messingblech umwickelt, welches man, wie es aus Fig. 105 ersichtlich ist, spiralförmig um die Röhre windet und mit etwas Kupferdraht befestigt. Die Verbrennungsröhre kann jetzt einer viel größeren Temperatur ausgesetzt werden, ohne daß man ein Aufblasen derselben zu befürchten hätte, denn das erweichte Glas wird durch diese metallische Hülle zusammengehalten.

Fig. 105.



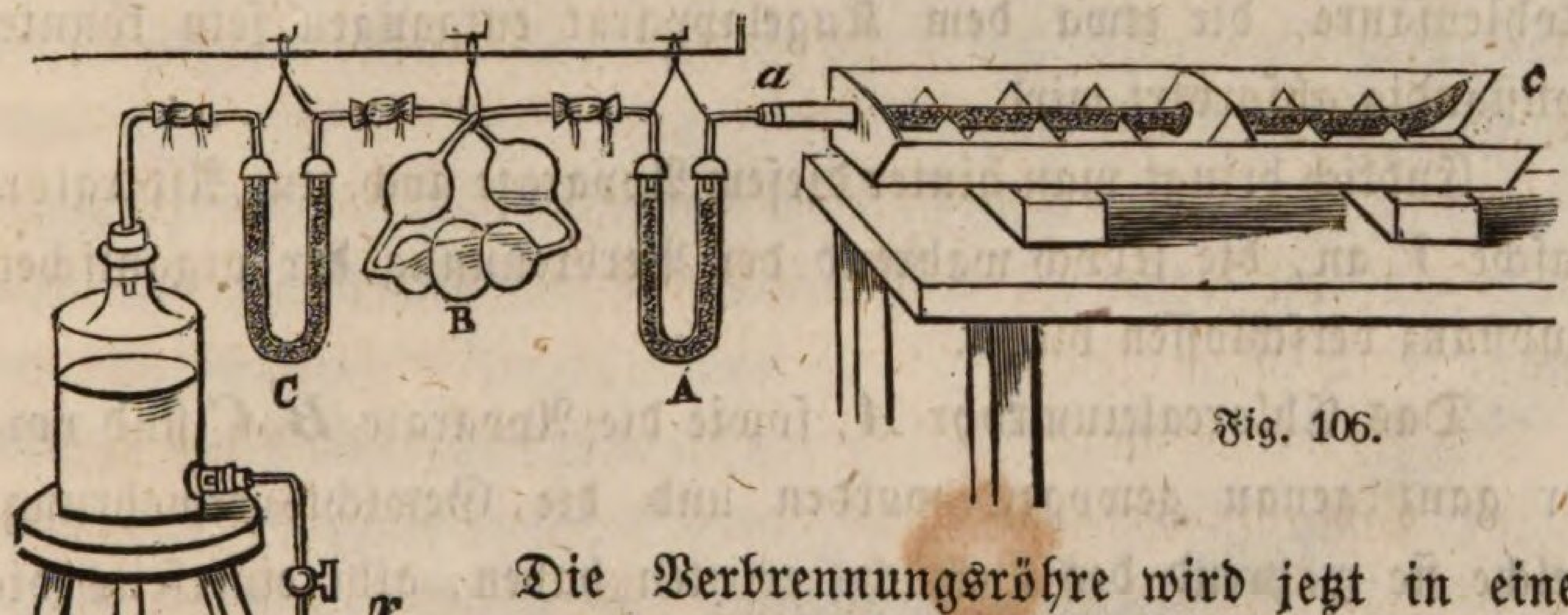


Fig. 106.

Die Verbrennungsröhre wird jetzt in einem länglichen Blechofen (Fig. 106) gebracht und mittelst vollkommen trocknem Korke mit dem Apparate verbunden, welcher die Absorption des Wassers zur Aufgabe hat. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Röhre, welche Uförmig gebogen ist. Man gibt dieser Chlorcalciumröhre auch die Form, welche aus Fig. 107 ersichtlich ist; ein Bällchen Baumwolle wird bei *a* und *b* in dieses geradgestreckte Rohr gebracht, um zu verhindern, daß die kleinen Stückchen Chlorcalcium herausfallen. Der Kork *a* wird mit Siegellack überzogen, damit sein Gewicht nicht durch Feuchtigkeit, welche er absorbiren könnte, wenn er dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, etwa verändert werde. Man ersetzt bisweilen dieses Chlorcalciumrohr durch eine Uförmig gebogene Röhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke enthält.

Fig. 107.



Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali absorbirt, welche etwa

45° Baumé enthält und sich in dem oben beschriebenen (§. 60) Liebigschen Kugelapparat *B* (Fig. 106) befindet. Dieser Apparat wird mittelst Cautschuc an das zur Wasserabsorption bestimmte Chlorcalciumrohr befestigt. Da man befürchten muß, daß die kaustische Kalilösung, trotzdem sie sich auf einem hohen Zustande der Concentration befindet, doch eine geringe Menge Wasser an das vollkommen trockene Gas, welches durch dieselbe strömt, abgeben möchte, so bringt man hinter dem Kugelapparat *B* eine kleine U-förmig gebogene Röhre an, welche Bruchstücke von kaustischem Kali enthält, wodurch zugleich mit den Wasserdämpfen die geringe Menge Kohlensäure, die etwa dem Kugelapparat entgangen sein könnte, vollständig absorbirt wird.

Endlich bringt man hinter diesem Apparate noch eine Aspiratorflasche *V* an, die jedoch während der Verbrennung der organischen Substanz verschlossen bleibt.

Das Chlorcalciumrohr *A*, sowie die Apparate *B C* sind vorher ganz genau gewogen worden und die Gewichtsvermehrung, welche sie während des Versuchs erlitten haben, gibt einerseits die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers, andrerseits die Menge der erzeugten Kohlensäure.

§. **235.** Ist man mit der Zusammenstellung des Apparates fertig, so umgibt man den vorderen Theil *a f* der Verbrennungsröhre, welcher reines Kupferoxyd enthält, mit glühenden Kohlen und stellt, damit die Wärme durch Ausstrahlung sich nicht demjenigen Theile des Rohres mittheile, der das Gemenge von Kupferoxyd und organischer Substanz enthält, so schützt man ihn durch einen Schirm *F*, welcher aus einer Blechtafel geschnitten und doppelt umgebogen ist. Wenn der vordere Theil der Röhre zum Rothglühen erhitzt ist, so bringt man nach und nach auch Kohlen an denjenigen Theil, der das Gemenge von Kupferoxyd und organischer Substanz enthält; man leitet auf diese Weise die Gasentwickelung, welche niemals so schnell sein darf, daß man die Gasblasen, welche durch den Kugelapparat streichen, nicht zählen kann.

Man fährt so fort, bis die Verbrennungsröhre gänzlich mit Kohlen umgeben ist, die Verbrennung ist dann bald als beendet

zusehen, die Gasentwickelung hört auf und es fängt an die Aetzkalilösung in die Kugel hinaufzusteigen, welche mit dem Chlorcalciumrohre in Verbindung steht, weil die in dieser Kugel enthaltene Kohlensäure absorbirt wird. Man entfernt alsdann die Kohlen, welche die Spitze *c* des Verbrennungsrohres umgeben und bricht diese mittelst einer Zange nach hinlänglichem Erkalten ab. Da die Luft im Apparate verdünnt ist, so dringt äußere Luft durch die gemachte Oeffnung in den Apparat und stellt ein Gleichgewicht des Luftdruckes her. Man befestigt alsdann an der offenen Spitze des Verbrennungsrohres eine Röhre *S* (Fig. 108), welche mit Stücken von kaustischem Kali angefüllt und mit einem Cautschucröhrchen versehen ist, welches man nur an die Verbrennungsröhre anzudrücken braucht, um einen hinreichenden Verschluß herzustellen; jetzt verschließt man die Aspiratorflasche mit einem Kork und läßt durch das Oeffnen des Hahnes *r* langsam das Wasser ausfließen. Die atmosphärische Luft, welche bei ihrem Durchgange durch die Röhre *S* ihre

Fig. 108.



Feuchtigkeit und ihre Kohlensäure an das Aetzkali abgegeben hat, strömt jetzt langsam durch den Apparat, führt aus diesem die geringen Mengen Wasser und Kohlensäure, welche noch darin zurückgeblieben sein konnten, in die Apparate *A B C*, wo sie sich verdichten. Hat man ungefähr ein Liter Wasser aus dem Aspirator fließen lassen, so nimmt man den Apparat auseinander und erfährt durch genaues Wägen die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers und der Kohlensäure, woraus man durch Rechnung den Gehalt der verbrannten organischen Substanz an Kohlen- und Wasserstoff leicht ermittelt. Da wir hier angenommen haben, daß die verbrannte organische Substanz blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, so findet man die Menge des Sauerstoffs durch die Differenz, wenn man vom Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz die Summe des Kohlen- und des Wasserstoffs abzieht.

§. **236.** Wenn die zu untersuchende Substanz flüssig, aber nicht flüchtig ist, so wägt man sie in einem Glasröhrchen, welches an einem Ende verschlossen ist und bringt dasselbe in die Verbrennungs-

röhre, nachdem man bereits eine Schicht Kupferoxyd von 5 bis 6 Centimeter hineingeschüttet hat. Man neigt hierauf die Verbrennungsröhre in der Weise, daß die Flüssigkeit sich an den Wänden derselben auf eine gewisse Strecke verbreite, worauf das Rohr vollständig mit Kupferoxyd gefüllt wird.

§. **237.** Flüssige, flüchtige Substanzen werden in einer vor der Lampe zugeschmolzenen kleinen Kugelröhre abgewogen (Fig. 109).

Fig. 109.



Es ist wesentlich, diese Kugelröhre nicht in Berührung mit zu heißem Kupferoxyd zu bringen, weil nach ihrem Oeffnen sich unfehlbar Dämpfe entwickeln würden, in deren Folge die Analyse ungenau werden würde. Man bedient sich in diesem Falle zweier Röhren von beinahe gleichem Inhalte; die eine wird mit frischgeglühtem und noch heißem Kupferoxyd gefüllt, worauf man sie verkorkt und völlig erkalten läßt. In die zweite Röhre, welche als Verbrennungsrohr dienen soll, bringt man eine Schicht von 4 bis 5 Centimeter Kupferoxyd und hierauf die Kugelröhre, deren eine Spitze man abgebrochen hat; endlich füllt man das ganze Rohr mit Kupferoxyd, welches man in ersterem hat erkalten lassen und keine Feuchtigkeit anziehen konnte. Es ist zweckmäßig, zu diesen Analysen gröblich zerstoßenes Kupferoxyd anzuwenden, welches mit Kupferdrehspänen gemengt ist, weil dieses Oxyd selbst, wenn man den innern Raum des Rohres vollständig damit gefüllt hat, doch porös genug bleibt, um den entwickelten Gasen und Dämpfen freien Durchgang zu gestatten. Man stellt die Absorptionsapparate auf gewöhnliche Weise aber so schnell als möglich zusammen, damit die Dämpfe der flüchtigen Substanz nicht Zeit haben, bis in den vordern Theil des Verbrennungsrohrs zu gelangen. Man erhitzt diesen vordern Theil zum Rothglühen, während die Strecke, in welcher sich die Kugelröhrchen befinden, durch mehrere Blechschirme geschützt werden. Sobald das Kupferoxyd auf eine Länge von einigen Decimetern rothglühend geworden ist, nähert man vorsichtig dem Theile, in welchem sich die Kugelröhren befinden, einige Kohlen, wodurch man eine Destillation der flüssigen Substanz veranlaßt, deren Gang man regelt, indem man die Kohlen entfernt oder nähert. Die Dämpfe verbrennen, indem sie durch das glühende Kupferoxyd hindurchströmen. Wenn

die Verbrennung aufhört, umgibt man die Röhre mit einer stärkeren Schicht Kohlen und erhitzt sie in ihrer ganzen Länge. Im übrigen verfährt man wie gewöhnlich.

§. **238.** Es kömmt häufig vor, daß die völlige Verbrennung der organischen Substanz schwierig ist, sei es, weil sie nicht innig genug mit dem Kupferoxyd gemengt werden kann, oder sei es, daß sie sich in der Hitze zersetzt und schwer verbrennbare Kohle hinterläßt. In diesem Falle bringt man am Ende der Verbrennung, anstatt durch das Rohr mittelst des Aspirators einen Strom atmosphärische Luft streichen zu lassen, die abgebrochene Spitze *c* der Verbrennungsröhre mit einem Apparate in Verbindung, aus welchem sich Sauerstoff entwickelt. Die Verbrennung wird in einem Strome von Sauerstoffgas vollständig erreicht, wobei zugleich die gasförmigen Verbrennungsproducte durch den überschüssigen Sauerstoff in die Absorptionsapparate geleitet werden.

§. **239.** Wenn die organische Substanz zugleich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält, so erfordert die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs noch einige besondere Vorsichtsmaßregeln. Ein Theil des Stickstoffs wird bei der Verbrennung der Substanz mittelst Kupferoxyd frei und stört die Resultate der Analyse nicht; allein ein anderer Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft salpetrigsaures Gas bildet. Diese salpetrigsauren Dämpfe verdichten sich zum Theil in der Chlorcalciumröhre, zum Theil in Aetzkali und machen die Analyse dadurch ungenau. Man entgeht diesem Uebelstande, wenn man in der Nähe der Mündung der Verbrennungsröhre eine Schicht metallischen Kupfers von etwa zwei Decimetern Länge einbringt. Die bei der Verbrennung sich bildenden Gase streichen durch das glühende Kupfer, ehe sie in die Absorptionsröhren gelangen; das Stickstoffoxyd zersetzt sich und Stickstoff wird frei, während das gebildete Wasser und die Kohlensäure keine Veränderung erleiden. Das metallische Kupfer, welches zur Zersetzung des Stickstoffoxyds dient, erhält man durch Rösten von Kupferdrehspänen an der Luft, um seine Oberfläche zu oxydiren und durch Reduciren der oberflächlich oxydirten Späne in einer Glasröhre, durch welche man Was-

serstoffgas leitet. Die Oberfläche des Metalls wird auf diese Weise sehr porös und übt viel größere reducirende Wirkung aus, als wenn sie dicht und glänzend wäre.

§. **240.** Der Stickstoff in den organischen Substanzen wird nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Nach der einen verbrennt man die Substanz mittelst Kupferoxyd in einer vollkommen luftfreien Glasröhre; die Verbrennungsproducte sind Wasser, Kohlensäure und Stickstoff; man trennt letztere beiden Gase dadurch von einander, daß man die Kohlensäure vom Aetzkali absorbiren läßt. Nach der zweiten Methode erhitzt man die organische Masse in einem Gemenge von Aetzkali und Kalkhydrat, wobei sich der Stickstoff in Ammoniakgas verwandelt, welches man in einer sauren Flüssigkeit auffammelt; man bestimmt die Menge des gebildeten Salmiaks und berechnet daraus die Menge Stickstoff, welche zu seiner Bildung nöthig war.

§. **241.** Bei ersterer Methode bedient man sich einer Verbrennungsröhre *a f* (Fig. 110), welche an dem einen Ende verschlossen und etwa 0,8^{m} lang ist; man bringt auf den Boden dieser Röhre 20 Gramm doppelkohlensaures Natron *a b*, darüber eine Schicht *b c*, etwa 5 bis 6 Centimeter lang reines Kupferoxyd, alsdann das Gemenge *c d* der organischen Substanz mit Kupferoxyd und endlich eine Schicht von reinem Kupferoxyd *d e*, etwa 0,2^{m} lang. Auf das Ganze bringt man eine Schicht *e f* von metallischem Kupfer, etwa 0,2^{m} lang, welche man von Kupferdrehspänen erhalten hat, die zuerst, um ihre Oberfläche zu oxydiren, an der Luft geröstet und alsdann in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt worden sind. Die so gefüllte Verbrennungsröhre wird auf einen länglichen Blechofen (Fig. 111) gebracht und mittelst eines Korkes mit einer Gasleitungsröhre verbunden, welche man in die Quecksilberwanne *V* tauchen läßt. Man muß zunächst die Luft vollständig aus dem Apparate herausschaffen und nähert zu diesem Zweck dem Ende der Röhre, in welchem sich das doppelkohlensaure Natron befindet, einige glühende Kohlen; es entwickelt sich Kohlensäure, welche die Luft aus der Röhre verdrängt. Wenn das

Fig. 110.



Gas beginnt, in dem Quecksilber aufzusteigen, so umgibt man den vorderen Theil der Röhre, welche das metallische Kupfer und in einer

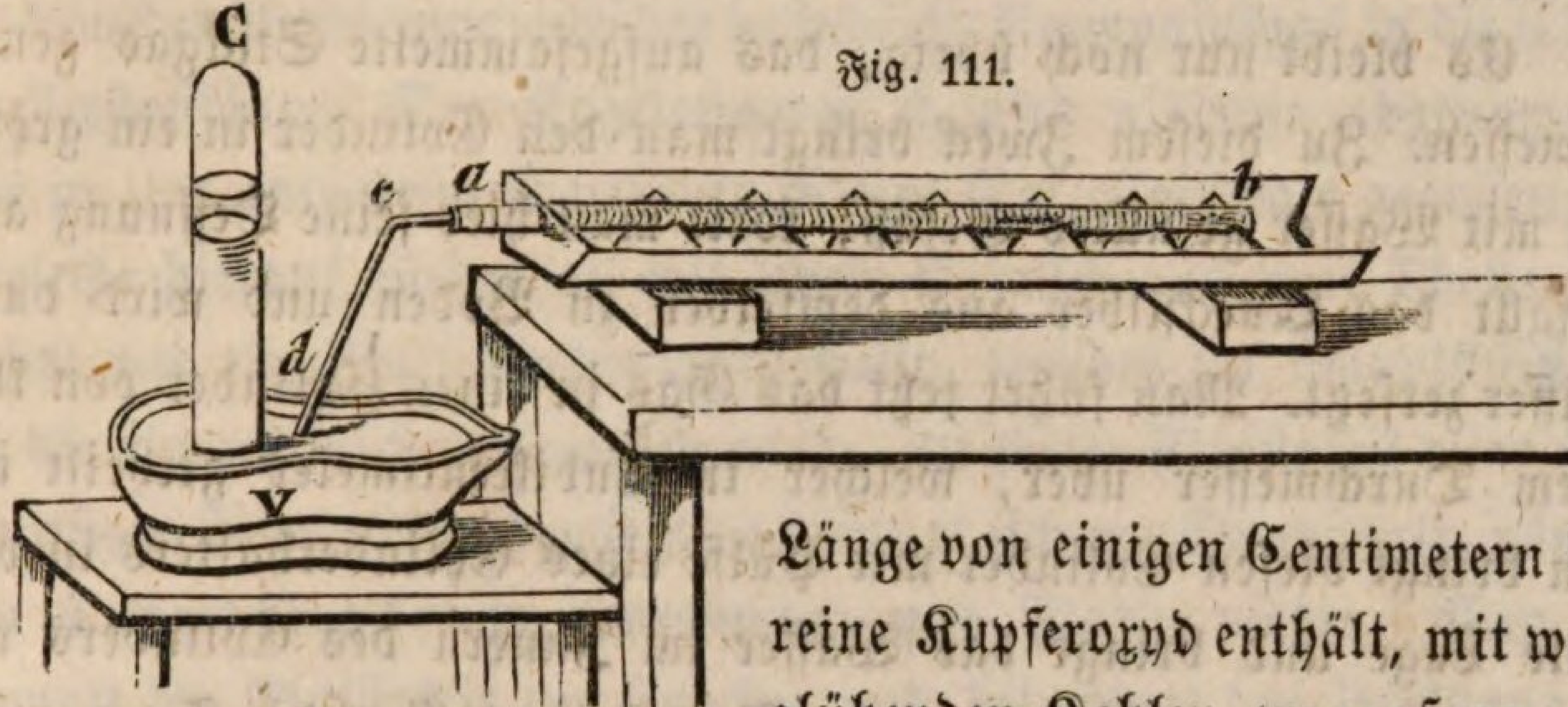


Fig. 111.

Länge von einigen Centimetern das reine Kupferoxyd enthält, mit weißglühenden Kohlen, worauf man sich überzeugt, ob das entwickelte Gas wirklich Kohlensäure ist. Es reicht zu diesem Zweck hin, das Gas in einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder aufzusammeln, in welchem über dem Quecksilber etwas Kalilösung befindlich ist; ist das entwickelte Gas reine Kohlensäure, so werden die Gasblasen vollständig absorbirt. Ist dies der Fall, so entfernt man die Kohlen, welche die Zersetzung des doppelkohlensauren Kalis veranlaßten, und setzt jetzt über die Mündung des Gasentwickelungsrohrs *c d* einen größern Cylinder *c*, der mit Quecksilber gefüllt ist und über dem Quecksilber eine Schicht von 50 bis 60 Cubikcentimeter concentrirter Kalilösung enthält. Man nähert nach und nach dem Theile der Verbrennungsröhre glühende Kohlen, welche die organische Substanz enthält und führt den Versuch in der Weise fort, wie es bei der Bestimmung des Kohlen- und des Wasserstoffs (§. 235) angegeben wurde. Es bildet sich Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff und Stickstoffoxyde; allein letztere werden in den Zustand von freiem Stickstoff übergeführt, wenn sie in den Theil der Röhre gelangen, welcher metallisches Kupfer enthält, so daß in den Cylinder nur ein Gemenge von Kohlensäure und von Stickstoff tritt. Die Kohlensäure wird vom Kali absorbirt und der Stickstoff bleibt frei. Wenn die Verbrennung beendigt ist, so umgibt man die Schicht des reinen Kupferoxyds, welche das kohlensaure Natron von dem Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd trennt, mit glühenden Kohlen; wenn man das doppelkohlensaure Natron erhitzt, so entwickelt sich wieder Kohlensäure, welche vollständig die bei der Verbrennung ge-

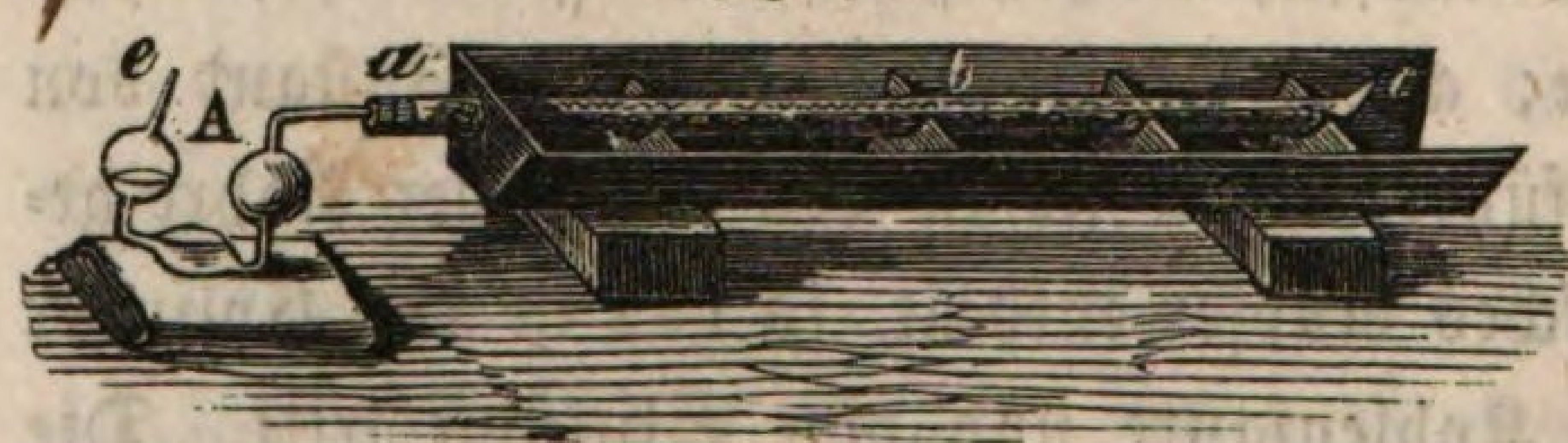
bildeten Gase aus dem Apparate verdrängt und in den Cylinder *C* geleitet.

Es bleibt nur noch übrig, das aufgesammelte Stickgas genau zu messen. Zu diesem Zweck bringt man den Cylinder in ein größeres, mit Wasser gefülltes Gefäß; korkt man hier seine Oeffnung auf, so fällt das Quecksilber aus demselben zu Boden und wird durch Wasser zersetzt. Man führt jetzt das Gas in einen Cylinder von kleinerem Durchmesser über, welcher in Cubikcentimeter getheilt ist; man bringt diesen Cylinder mit Hülfe eines Cylinderhalters in verticale Lage und bringt das Wasser im Innern des Cylinders mit dem äußern in gleiches Niveau. Sobald das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird das Volum desselben notirt.

§. **242.** Nach der zweiten Methode wird die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz durch Erhitzen in einem Gemenge von Kalk und Kalihydrat bewirkt. Um dieses Gemenge zu erhalten, löscht man gebrannten Kalk in Natronlauge, die etwa halb so viel reines Natron enthält, als man Aetzkalk genommen hat; man reibt die Masse unter einander, worauf man sie trocknet und in einem irdenen Tiegel glüht. Die geglühte Masse wird von Neuem gepulvert und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Wir werden diese Masse der Kürze wegen künftig Natronkalk nennen.

Eine genau gewogene Menge der organischen Substanz wird mit einer entsprechenden Menge Natronkalk gemengt und auf den Boden der Verbrennungsröhre *a b c* (Fig. 112) gebracht. Diese Verbrennungsröhre ist ganz der ähnlich, welche man zur Verbrennung organischer Substanzen mittelst Kupferoxyd benutzt.

Fig. 112.



Die Röhre wird jetzt vollständig mit reinem Kalk gefüllt; man bringt hierauf ihre Mündung mit dem Kugelapparat in Verbindung, welcher concentrirte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Röhre wird nach und nach mit glühenden Kohlen umgeben, ganz so, wie das bei der gewöhnlichen Verbrennung organischer Substanzen geschieht; das Ammoniakgas, welches sich erzeugt, wird von der Chlorwasser-

stoffsäure absorbirt. Ist die Zersetzung beendet, so bricht man die Spitze der Röhre ab und zieht durch Saugen am Kugelapparat *e* das noch in der Verbrennungsröhre befindliche Ammoniakgas in die Chlorwasserstoffsäure. Der Kugelapparat *A* wird alsdann abgenommen, die in ihm enthaltene Salzsäure in eine Porzellanschale gegossen und derselbe hierauf wiederholt mit einem Gemisch aus zwei Theilen Alkohol und ein Theil Aether ausgespült, welches zur Hauptflüssigkeit in die Porzellanschale gegossen wird. Zu dieser Flüssigkeit wird überschüssiges Platinchlorid gesetzt; es schlägt sich ein Doppelsalz, nämlich ein Doppelchlorid von Ammonium und Platin nieder. Man verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt den Rückstand mit einem Gemenge aus Alkohol und Aether, wodurch alles überschüssige Platinchlorid gelöst wird, während das Platinchlorid von Ammonium und Platin ungelöst bleibt. Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen, gewogenen Filter, wäscht ihn mit einer Mischung Alkohol und Aether aus und wägt ihn nach vollständigem Trocknen. 1 Gramm Ammoniumplatinchlorid enthält $0{,}06349^{gr}$ Stickstoff.

§. **243.** Die Versuche, welche wir soeben beschrieben haben, geben die Gewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, die in einem bestimmten Gewicht der organischen Substanz enthalten sind; die Differenz zwischen dem Gewicht letzterer und der Summe der Gewichte Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff gibt das Gewicht des Sauerstoffs.

Metalle.

§. 244. Wir haben oben gesehen (§. 55), daß die Metalle einfache Körper sind, ein gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität sowie einen eigenthümlichen Glanz besitzen, welchen man Metallglanz genannt hat. Die Metalle sind unter sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfach verschieden und gestatten deshalb die mannigfaltigsten Anwendungen.

Gewisse Metalle zeigen sehr große Streckbarkeit und beträchtliche Zähigkeit; diese sind die einzigen, welche deshalb im metallischen Zustande zu den verschiedenartigsten Zwecken verwendet werden können; die anderen gelangen nur in ihren Verbindungen zur Anwendung.

Einige Metalle haben schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff; sie erleiden, in Berührung mit der atmosphärischen Luft, bei gewöhnlicher Temperatur keine rasche Veränderung, sondern erhalten sich fast unbegrenzt lange darin, wenn sie nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Andere verbinden sich im Gegentheil schnell, selbst in der Kälte, mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und verwandeln sich dadurch bald in Oxyde. Es ist klar, daß keins der letzteren in metallischem Zustande eine nützliche Anwendung gestattet.

Wir können also, in Bezug auf ihre Anwendbarkeit, die Metalle in zwei große Klassen theilen.

Erste Klasse. — Metalle, welche wegen ihrer großen Verwandtschaft zum Sauerstoff sich schnell an der Luft verändern, und nicht im metallischen Zustande in den Künsten und Gewerben angewendet werden können. Hierher gehören:

Kalium,	Zirconium,
Natrium,	Norium,
Lithium,	Thorium,
Baryum,	Yttrium,
Strontium,	Cerium,
Calcium,	Lanthan,
Magnesium,	Didym,
Glycium,	Erbium,
Aluminium,	Terbium.

Diese Metalle werden in den Künsten und Gewerben in Verbindung mit den Metalloiden benutzt, da sie meistens häufig in der Natur verbreitet sind und ihre Darstellung aus den Naturproducten, in denen sie enthalten sind, nicht mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft oder sehr kostspielig ist. Wir werden sehen, daß das Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Magnium und Aluminium zu einer großen Masse von wichtigen Producten verwendet wird, welche den mannigfaltigsten Gebrauch gestatten. Die andern Metalle der vorstehenden Liste sind bis auf die Gegenwart noch keiner nützlichen Anwendung fähig gewesen und gewähren nur wissenschaftliches Interesse.

Zweite Klasse. — Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff zu schwach ist, als daß sie in unserer Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung erleiden könnten. Diese sind:

Mangan,	Titan,
Eisen,	Tantal,
Kobalt,	Niobium,
Nickel,	Pelopium,
Chrom,	Antimon,
Wolfram,	Uran,
Molybdän,	Silber,
Vanadium,	Gold,
Zink,	Platin,
Cadmium,	Palladium,
Kupfer,	Rhodium,
Blei,	Iridium,
Wismuth,	Ruthenium,
Quecksilber,	Osmium.
Zinn,	

Die Metalle, welche diese zweite Klasse bilden, sind ziemlich zahlreich; allein um wirklich einer Anwendung in den Künsten und Gewerben fähig zu sein, müssen sie verschiedenen Bedingungen entsprechen, welche die Zahl dieser Klasse sehr beschränkt. So sind z. B. eine gewisse Dehnbarkeit mit einem entsprechenden Grade von Zähigkeit verbunden wesentliche Bedingungen, ohne welche es unmöglich ist die Metalle zu bearbeiten und ihnen die gewünschte Form

zu geben. Diese Eigenschaften müssen sogar in einem höhern Grade entwickelt sein, damit die Bearbeitung eines Metalls nicht zu kostspielig werde. Ebenso ist es einleuchtend, daß die Erze, aus welchen man die Metalle gewinnt, nicht selten, oder schwer zu bearbeiten sein dürfen, widrigenfalls das Metall einen großen Handelswerth erlangt und nur zu einzelnen Zwecken dient, für welche man ein anderes, weniger theures Metall nicht anwenden kann. Das Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt zeigen im metallischen Zustande beinahe gleiche Eigenschaften; allein das Eisen ist viel häufiger in der Natur und viel leichter aus seinen Erzen zu gewinnen, so daß es natürlicherweise den drei andern Metallen vorgezogen wird, wenn es sich um eine Anwendung handelt, welcher die genannten Metalle an und für sich alle fähig werden. Das Mangan ist leichter oxydirbar, als das Eisen; es verändert sich viel schneller an der Luft, und hierin liegt Grund genug, ihm das Eisen vorzuziehen. Das Kobalt und das Nickel sind im Gegentheil weniger oxydirbar; sie besitzen eine Dehnbarkeit und eine Zähigkeit, welche der des Eisens ähnlich ist, und sie würden letzteres gewiß in einer großen Zahl von Fällen ersetzen, wenn sie zu niedrigerem Preise zu beschaffen wären.

Die brüchigen und spröden Metalle sind im metallischen Zustande keiner Anwendung fähig. Bisweilen verbindet man sie mit den dehnbaren Metallen, wodurch Legirungen erhalten werden, welche besondere physikalische Eigenthümlichkeiten besitzen.

Die Metalle, deren Grad von Dehnbarkeit hoch genug ist, um im metallischen Zustande angewandt werden zu können, sind folgende:

Mangan,	Blei,
Eisen,	Zinn,
Kobalt,	Silber,
Nickel,	Gold,
Zink,	Platin,
Cadmium,	Palladium.
Kupfer,	Iridium.

Allein auch unter dieser Zahl sind mehrere, welche noch keine technische Anwendung erlangt haben, weil ihre Erze rar und schwer zu behandeln sind, oder weil sie Eigenschaften besitzen, die denen an-

derer Metalle ähnlich sind, welche man leicht und mit weniger Kosten erhalten kann.

§. 245. Die Metalle finden sich in der Natur in verschiedenen Zuständen vor; einige findet man isolirt, oder, wie man zu sagen pflegt, in gediegenem Zustande. Alle diejenigen, welche eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, verändern sich nicht unter dem Einflusse atmosphärischer Einwirkungen, und diese gehören in die Klasse der gediegenen Metalle. Es sind folgende: Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Silber, Quecksilber und Wismuth. Vielen andern begegnet man in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und Arsenik, z. B. Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Brom, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Titan, Antimon, Uran, Silber. Einige der letzteren finden sich als unlösliche Salze, vorzüglich in Verbindung mit der Kohlensäure oder mit der Kieselsäure. Die Metalle ersterer Klasse, welche, wie man sich erinnern wird, eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, finden sich als Salze, vorzüglich als unlösliche kieselsaure oder kohlensaure Verbindungen; bisweilen begegnet man ihnen jedoch als löslichen Salzen, in welchem Falle sie im Meerwasser oder in Mineralquellen aufgelöst vorkommen.

Zustand der Metalle in der Natur.

§. 246. Bevor wir die Betrachtung eines jeden einzelnen beginnen, wollen wir in aller Kürze die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Metalle und ihre hauptsächlichsten Verbindungen beschreiben. Dies wird uns gestatten, viel schneller zu gehen, wenn wir zur speziellen Beschreibung eines jeden Metalls gelangt sind.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

§. 247. Die physikalischen Eigenschaften der Metalle, deren Kenntniß für uns wesentlich ist, sind: ihre Undurchsichtigkeit, ihr Glanz, Farbe, Krystallform, Dehnbarkeit und ihre Zähigkeit.

§. 248. Die Metalle zeigen einen hohen Grad von Undurchsichtigkeit, denn sie lassen das Licht, selbst wenn sie in Blättchen von

Undurchsichtigkeit.

äußerst geringem Querschnitt ausgeschlagen sind, nicht hindurch. Das Gold jedoch läßt als dünnes Blattgold, wie wir es von den Goldschlägern erhalten, eine beträchtliche Menge Licht von einer schönen grünen Farbe durch. Die besonderen physikalischen Eigenschaften dieses Lichtes zeigen, daß es in der That durch das Metall gegangen ist, und nicht etwa blos durch die kleinen Oeffnungen gelangt, welche durch das Ausschlagen in dünne Blättchen hervorgerufen sein könnten.

Glanz.

§. **249.** Die durch Schmelzen oder durch Druck verdichteten Metalle zeigen einen eigenthümlichen, schwer zu beschreibenden Glanz, den allgemein bekannten Metallglanz. Dieser Glanz verschwindet, wenn die Metalle in feines Pulver übergeführt, oder wenn sie chemisch niedergeschlagen werden; er erscheint jedoch augenblicklich wieder, wenn man dieses Pulver mit einem Polirstahl reibt, oder mit einem Körper, der hart und gut geglättet ist.

Farbe der Metalle.

§. **250.** Der größte Theil der Metalle hat eine mehr oder weniger tief dunkelgraue Farbe, wenn sie pulverförmig sind; diese Farbe wird jedoch weißer, sobald die Metalle im zusammenhängenden Zustande polirt werden. Einige Metalle haben jedoch eigenthümliche hervorstechende Farben: so ist z. B. das Kupfer roth, das Gold gelb. Legirungen, welche aus weißen Metallen bestehen, erscheinen selbst grau oder weiß. Diejenigen Legirungen, in denen sich ein besonders gefärbtes Metall befindet, zeigen eine Farbe, welche an die des Metalls erinnert, welches in beträchtlicher Menge darin vorhanden ist. So hat das Messing, eine Legirung aus $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Zink, eine schöne gelbe Farbe; die Bronze, eine Legirung aus 90 Theilen Kupfer und 10 Theilen Zinn, besitzt ebenfalls eine gelbe Farbe. Das Metall der teleskopischen Spiegel, welches aus 67 Theilen Kupfer und 33 Theilen Zinn besteht, ist deutlich weiß.

Krystallform der Metalle.

§. **251.** Alle Metalle sind zu krystallisiren fähig; allein es ist nicht immer leicht, die Bedingungen zu erfüllen, unter denen sie regelmäßige Gestalten annehmen. Die Metalle, welche man in der Natur als gediegene findet, sind nicht selten sehr schön krystallisirt; so findet man häufig deutliche Krystalle von Gold, Silber und Kupfer.

Die krystallinische Structur der Metalle hat auf ihre Dehnbarkeit wesentlichen Einfluß; diejenigen, bei denen die krystallinische Struc-

tur deutlich ausgeprägt ist, zeigen gewöhnlich die Dehnbarkeit in sehr geringem Grade, und sind in den meisten Fällen brüchig.

Beinahe alle Metalle, welche nach dem Schmelzen langsam abgekühlt sind, zeigen in ihrem Innern oder in ihrer Oberfläche Spuren von Krystallisation; allein ihre Textur wird wesentlich durch die Behandlung, welcher sie unterworfen werden, modificirt. Behandelt man sie unter dem Hammer, oder walzt man sie zu Blechen aus, so zwingt man ihre Molecule, gewissermaßen eine künstliche Lage anzunehmen, und verändert auf diese Weise ihre physikalischen Eigenschaften sehr beträchtlich, was in den meisten Fällen zum Vortheil ihrer technischen Anwendbarkeit geschieht.

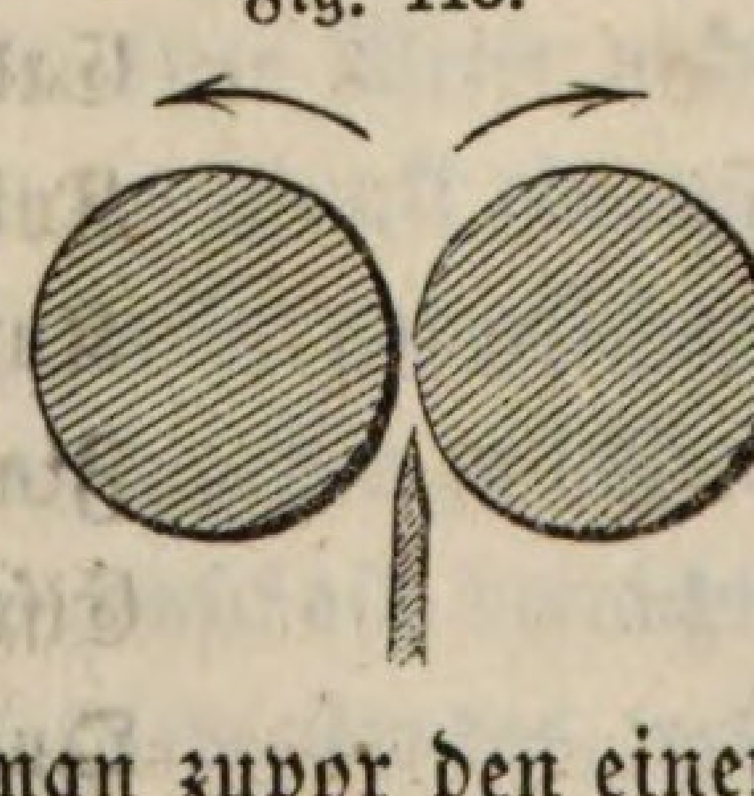
Die gewöhnlichste Krystallform der Metalle ist ein regelmäßiges Octaëder oder der Würfel; das Antimon und das Wismuth jedoch krystallisiren in Rhomboëdern.

§. 252. Wenn man die Metalle unter dem Hammer behandelt, so sieht man, wie sich einige in dünne Blättchen ausplätten lassen, während andere dabei in Stücken zerspringen. Erstere nennt man geschmeidige Metalle, letztere sind die spröden. Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit der Metalle.

Man führt die Metalle entweder durch Hammerschläge in die Form von Blechen über, oder dadurch, daß man sie in einem Walzwerke behandelt.

Ein Walzwerk besteht der Hauptsache nach aus 2 Metallcylindern, welche horizontal über einander liegen. Man läßt diese Cylinder mit gleicher Geschwindigkeit sich um ihre horizontale Axe in der in Fig. 113 durch Pfeile angedeuteten Richtung drehen. Die Cylinder können einander genähert oder von einander entfernt werden. Sind sie jedoch einmal gestellt, so bleibt ihre Stellung unverrückt. Man gibt ihnen eine Stellung mit etwas geringerem Abstande von einander, als die Dicke der Platte beträgt, welche man ihrer Wirkung unterwerfen will. Man bringt die Platte zwischen die Cylinder, nachdem man zuvor den einen Rand derselben verdünnt hat, um sie eben zwischen die beiden Cylinder einführen zu können. Die eingebrachte Platte muß nothwendigerweise der Bewegung der Cylinder folgen, und sich in der Weise ver-

Fig. 113.



dünnen, daß sie einen Querschnitt annimmt, welcher nicht stärker ist, als der Abstand der beiden Cylinder. Man läßt diese Platte wiederholt durch Cylinder gehen, deren Abstand immer geringer wird, und erhält auf diese Weise mehr oder weniger dünne Bleche.

Einige Metalle lassen sich schon kalt auswalzen, während andere erst erhitzt werden müssen; während das Metall gezwungen wird, sich auszuplatten, erleidet es eine beträchtliche Veränderung in der Anordnung seiner Molecule, eine Veränderung, welche häufig andere physikalische Eigenschaften und namentlich einen andern Grad von Geschmeidigkeit zur Folge haben: es wird härter und spröder, und wollte man das Auswalzen weiter fortsetzen, so würden die Bleche unfehlbar zerbersten und zerreißen. Man sagt alsdann, das Metall hat sich kalt gehämmert. Man gibt ihm seine ursprüngliche Streckbarkeit wieder, wenn man es der Rothglühhitze aussetzt und hierauf langsam erkalten läßt. Man nennt diese Operation Ausglühen des Metalls. Die Molecule nehmen unter dem Einfluß der Wärme wieder ihre normale Lage gegen einander an, und man kann die Bleche hierauf von Neuem auswalzen.

Die Geschmeidigkeit hat nur bei denjenigen Metallen sicher nachgewiesen uud bestimmt werden können, die im zusammenhängenden Zustande und vollkommen rein darstellbar sind; denn die Gegenwart gewisser fremdartiger Substanzen, selbst wenn sie in geringen Spuren auftreten, verändern die Geschmeidigkeit wesentlich. Die Metalle, deren Geschmeidigkeit und Streckbarkeit man sicher bestimmt hat, sind folgende:

Silber,	Gold,
Cadmium,	Palladium,
Kobalt,	Platin,
Kupfer,	Blei,
Zinn,	Kalium,
Eisen,	Natrium,
Quecksilber,	Zink.
Nickel,	

Das Gold und das Silber zeigen eine sehr große Geschmeidigkeit; man kann sich hiervon überzeugen, wenn man die außerordent-

lich dünnen Blättchen näher betrachtet, welche der Goldschläger liefert. Sie sind so dünn, daß man 10,000 von diesen Blättchen übereinander legen müßte, um eine Schicht von der Dicke eines Millimeters zu bilden.

Einige Metalle können in Gestalt von außerordentlich feinem Draht erhalten werden. Die geschmeidigen Metalle sind es einzig und allein, welche diese Eigenschaft besitzen; allein es muß ihnen außerdem ein gewisser Grad von Zähigkeit eigen sein, damit sie nicht durch die Kraft des Zuges zerreißen, welcher sie beim Drahtziehen ausgesetzt sind.

Der Drahtzug besteht aus einer Stahlplatte, in welcher sich runde Löcher befinden, deren Durchmesser kleiner und kleiner sind. Die Ränder dieser Löcher sind scharf geschliffen; man gibt dem Metallstabe, welchen man ausziehen will, einen etwas größeren Durchmesser, als das weiteste Loch, das Loch Nr. 1, des Drahtzuges besitzt. Das eine Ende des Stabes ist so ausgespitzt, daß es durch das Loch Nr. 1 hindurch gesteckt werden kann; das durchgesteckte Ende wird mit einer Zange erfaßt und so der ganze Stab mittelst eines kräftigen Zuges durch das Loch hindurchgezogen. Der Stab muß hierbei nothwendigerweise verlängert und verdünnt werden. Man läßt ihn nach und nach durch die Löcher Nr. 2, 3 und 4 gehen, deren Durchmesser entsprechend kleiner sind.

Die Metalle härten sich während dieser Operation wie beim Hämmern und Walzen, und man muß sie von Zeit zu Zeit ausglühen, um ihre ursprüngliche Geschmeidigkeit zurückzuführen.

Sehr reine Metalle und gewisse Legirungen können so in feinen Draht ausgezogen werden; man kann jedoch auf diese Weise nicht Drähte von äußerster Feinheit herstellen: es tritt ein Punkt ein, wo sie nicht mehr zähe genug sind, und der Kraft nicht mehr widerstehen, welche man anwenden muß, um sie durch den Drahtzug gehen zu lassen.

§. 253. Die Zähigkeit der Metalle ist die Eigenschaft, beträchtlicher Zugkraft zu widerstehen, also der Grad des Widerstandes, welchen sie dem Zerreißen zu leisten vermögen; es ist bei verschiedenen Metallen sehr verschieden. Um die Zähigkeit zu bestimmen, verschafft man sich von den verschiedenen Metallen Drähte von genau gleichem Zähigkeit.

Durchmesser, also solche, welche zuletzt durch ein und dasselbe Loch des Drahtzugs gezogen worden sind. Man hängt gleich lange Stücke dieser Drähte an einen festen Punkt auf und befestigt am andern Ende eine Wagschale, welche man nach und nach mit mehr Gewichten belastet. Man kann auf diese Weise genau die schwächste Last bestimmen, die das Zerreißen des Drahtes verursacht. Es ist leicht einzusehen, daß man diese Gewichte als das Maß des Widerstandes betrachten könne, welchen diese Drähte dem Zerreißen entgegenstellen, also als das Maß ihrer Zähigkeit betrachten kann.

Man findet auf diese Weise, daß die Metalle verschiedene Zähigkeit besitzen.

Die folgende Tabelle gibt die schwächsten Gewichte an, welche das Zerreißen von Drähten von 2 Millimeter Durchmesser bewirken. Die Tabelle enthält nur die geschmeidigen Metalle; sie sind nach abnehmender Zähigkeit geordnet:

Eisen	250	Kilogr.	Zink	50	Kilogr.
Kupfer ...	137	„	Nickel	48	„
Platin ...	125	„	Zinn	16	„
Silber ...	85	„	Blei	12	„
Gold	68	„			

Die Zähigkeit der Metalle ist eine von den Eigenschaften, welche auf die technische Anwendung derselben von größtem Einflusse ist; sie variirt häufig bedeutend bei ein und demselben Metalle, je nach seiner Reinheit und nach der Art, wie es bearbeitet wurde. Man findet daher auch verschiedene Werthe für die Zähigkeit ein und desselben Metalls, wenn man dieselbe an Drähten von gleichem Durchmesser, aber von verschiedenen Qualitäten bestimmt.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

§. 254. Wir wollen hier einige Bemerkungen über das Verhalten der Metalle gegen die Metalloide machen, sowie über die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen, welche sie mit diesen Körpern bilden.

Wirkung des Sauerstoffs auf die Metalle.

§. 255. Man hat alle Metalle mit dem Sauerstoff verbunden erhalten; allein die Verwandtschaft derselben zu diesem Körper ist sehr verschieden. Einige, wie das Kalium und das Natrium, verbinden sich direct mit dem Sauerstoff, selbst bei den niedrigsten Temperaturen. Andere, wie das Gold und das Platin, haben eine so schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, da sie sich unter keinen Umständen direct mit demselben verbinden, daß man ihre Oxyde nur auf Umwegen darstellen kann. Erstere halten den Sauerstoff in den höchsten Temperaturen zurück, während letztere ihn leicht abgeben, wenn man ihre Oxyde erhitzt.

Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff läßt sich auf verschiedene Weise bestimmen:

1) nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen;

2) nach der mehr oder weniger leichten Reduction ihrer Oxyde;

3) nach der zersetzenden Einwirkung, welche sie auf ein und dasselbe Oxyd unter verschiedenen Umständen ausüben. Das Wasser ist gewöhnlich dasjenige Oxyd, auf welches man die Metalle einwirken läßt. Gewisse Metalle zersetzen das Wasser selbst bei einer Temperatur von 0°; andere zersetzen es erst in Temperaturen merklich, welche über 50 bis 60° liegen; einige erfordern zur Zersetzung eine Temperatur von 100°; einige wirken auf den Wasserdampf erst in Rothglühhitze ein, oder in Temperaturen, die noch höher liegen. Endlich gibt es noch einige, welche das Wasser bei keiner Temperatur zersetzen, die wir in den Oefen unserer Laboratorien hervorzubringen im Stande sind;

4) nach der Zersetzung, welche die Metalle auf Wasser ausüben bei Anwesenheit starker Säuren. Eine beträchtliche Zahl von Metallen zersetzen das Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure schon in der Kälte: andere im Gegentheil zersetzen es nicht unter denselben Umständen, selbst wenn man die Temperatur erhöht. Diese Eigenschaft hängt nicht allein von der größeren oder geringeren Verwandt-

schaft ab, welche die Metalle zum Sauerstoff haben, sondern auch vornehmlich von der basischen Verwandtschaft des metallischen Oxyds zur Säure (§. 69).

§. 256. Man theilt die Metalle von diesem Gesichtspunkte ausgehend in sechs verschiedene Abtheilungen:

Erste Abtheilung. — Metalle welche die Eigenschaft haben, den Sauerstoff in allen Temperaturen, selbst in den höchsten, zu absorbiren und das Wasser auch in den niedrigsten Temperaturen unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff zu zersetzen. Diese sind:

Kalium,	Baryum,
Natrium,	Strontium,
Lithium,	Calcium.

Die drei ersten Metalle nennt man die Metalle der Alkalien und die drei letzteren: Metalle der alkalischen Erden.

Zweite Abtheilung. — Metalle, welche den Sauerstoff selbst in den höchsten Temperaturen absorbiren, deren Oxyde also durch die Hitze allein nicht zerlegt werden können; diese Metalle zersetzen das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen nicht merklich, aber leicht bei Temperaturen über 50°. Diese sind:

Magnesium,	Aluminium.
Mangan,	

Zu diesen muß man wahrscheinlich die folgenden Metalle rechnen, deren zersetzende Wirkung auf das Wasser noch nicht hinlänglich erforscht ist:

Beryllium (Glycium),	Norium,
Zirconium,	Lantan,
Ytrium,	Didym,
Thorium,	Erbium,
Cerium,	Terbium.

Dritte Abtheilung. — Metalle, welche den Sauerstoff in der Rothglühhitze absorbiren, deren Oxyde in der Hitze allein nicht zersetzt werden und welche das Wasser in Temperaturen über 100°, aber unterhalb der Rothglühhitze zersetzen; diese Metalle zersetzen das Wasser bei Gegenwart starker Säuren schon in der Kälte. Es sind:

Eisen,	Vanadium,
Nickel,	Zink,
Kobalt,	Cadmium,
Chrom,	Uran.

Die Temperatur, bei welcher diese Metalle sich mit dem Sauerstoffgase verbinden und bei der sie das Wasser zersetzen, hängt wesentlich vom Zustande ihrer Vertheilung ab. Dichtes Eisen, selbst als Feilspäne vereinigt, verbindet sich nur mit dem trocknen Sauerstoffgase, wenn man es in demselben bis zur dunkeln Rothglühhitze erhitzt; während dasselbe Metall in fein zertheiltem Zustande, wie man es durch Reductionen der Eisenoxyde mittelst Wasserstoffgas erhält, selbst in der niedrigsten Temperatur Feuer fängt, wenn man es in die Luft streut und es sich folglich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff vereinigt. Dichtes Eisen zersetzt die Wasserdämpfe erst bei Rothglühhitze, während das pulverförmige Eisen den Wasserdampf schon in einer Temperatur von ungefähr 200° zersetzt.

Vierte Abtheilung. — Metalle, welche den Sauerstoff bei Rothglühhitze absorbiren und deren Oxyde durch die Hitze allein nicht zersetzt werden können. Diese Metalle zersetzen den Wasserdampf mit Leichtigkeit in der Rothglühhitze, allein das Wasser zersetzen sie nicht bei Gegenwart kräftiger Säuren. Dieser letztere Umstand hängt davon ab, daß diese Metalle mit dem Sauerstoff nur schwache Basen bilden. Sie bilden im Gegentheil mit dem Sauerstoff Säuren, die sich gegen energische Basen wie starke Säuren verhalten; der größte Theil dieser Metalle zersetzt auch das Wasser in Gegenwart von Kali unter Entwickelung von Wasserstoffgas und diese vierte Abtheilung umfaßt:

Wolfram,	Titan,
Molybdän,	Zinn,
Osmium,	Antimon,
Tantal,	

denen sich wahrscheinlich noch anschließen:

Niobium,	Pelopium.
Ilmenium,	

Fünfte Abtheilung. — Metalle, welche den Sauerstoff in

der Rothglühhitze absorbiren, deren Oxyde jedoch durch die Hitze allein nicht zersetzt werden; sie zersetzen das Wasser nur in sehr hoher Temperatur und auch dann immer nur schwach. Diese Metalle zersetzen weder in Gegenwart kräftiger Säuren noch in Gegenwart kräftiger Basen das Wasser. Diese sind:

Kupfer,	Wismuth.
Blei,	

Sechste Abtheilung. — Metalle, deren Oxyde nicht durch die Hitze allein reducirt werden können und welche unter keinen Umständen das Wasser zersetzen, um sich seines Sauerstoffs zu bemächtigen. Diese sind:

Quecksilber,	Palladium,
Silber,	Platin,
Rhodium,	Ruthenium,
Iridium,	Gold,

§. 257. Es verdient Beachtung, daß alle Metalle, deren Oxyde durch die Hitze allein nicht zersetzt werden können, das Wasser bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zu zersetzen vermögen. Der Grund hiervon liegt darin, daß sich das Wasser in einer sehr hohen Temperatur selbst in seine beiden Bestandtheile zerlegt. In der That, wenn man bis zur lebhaften Weißgluth vor dem Knallgasgebläse eine kleine Platinkugel erhitzt, welche sich an einem Stäbchen von demselben Metall befindet, und diese dann rasch in Wasser taucht, so sieht man kleine Gasblasen sich entwickeln, die aus einem Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bestehen. Das Wasser ist also in diesem Fall durch die Hitze allein zersetzt worden, denn das Metall hat sich mit keinem der Elemente verbunden. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man einen in Wasser getauchten Platindraht dadurch erhitzt, daß man den elektrischen Strom einer kräftigen Säule durch denselben gehen läßt.

Wirkung des trocknen Sauerstoffs auf die Metalle.

§. 258. Die directe Verbindung eines Metalls mit dem Sauerstoff ist eine wirkliche Verbrennung, welche unter Wärmeentwickelung stattfindet. Wenn diese Verbindung plötzlich geschieht, so

erhöht sich die Temperatur hierbei so sehr, daß die Substanz weißglühend wird. Die Verbrennung ist viel lebendiger, wenn man das Metall im fein zertheilten Zustande anwendet, weil sie der Einwirkung des Sauerstoffs in diesem Falle eine viel größere Oberfläche darbietet. Ist das Metall im Gegentheil dicht und schmilzt das Oxyd nicht in der Temperatur, in welcher die Oxydation stattfindet, so hört die Verbrennung schnell auf, weil sich das Metall mit einer Oxydschicht bedeckt, wodurch es von der Berührung des Sauerstoffs abgeschlossen wird. So verbrennt z. B. das fein zertheilte Kupfer leicht in Sauerstoff und verwandelt sich vollständig in Oxyd, wenn es vorher bis zum Rothglühen erhitzt wurde; während ein Kupferblech unter denselben Umständen sich nur mit einer dünnen Lage von Oxyd bedeckt. Das Eisen, zum Rothglühen erhitzt, brennt lebhaft im Sauerstoff, selbst wenn es in Form ziemlich dicker Drähte darin vorhanden ist, weil das erzeugte Oxyd in der Temperatur schmilzt, welche sich während der Verbrennung entwickelt, und die Oberfläche des Metalls stets frei ist.

Ist das Metall flüchtig, so kann es ebenfalls viel lebhafter und mit Flamme verbrennen, wenn es vorher hinlänglich erhitzt worden ist. So verbrennt das bis zum Rothglühen in einem irdenen Tiegel erhitzte Zink mit einer hellglänzenden blendend weißen Farbe. In diesem Falle brennen die Zinkdämpfe, und da das Zinkoxyd nicht flüchtig ist, so werden seine festen Theilchen in der Flamme schwebend schnell weißglühend und ertheilen derselben einen großen Glanz.

Wirkung des feuchten Sauerstoffs auf die Metalle.

§. 259. Die Metalle, welche sich nicht mit dem trocknen Sauerstoffgas vereinigen, oxydiren sich häufig schnell, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt werden. Das Eisen erhält unbegrenzte Zeit lang seine glänzende Oberfläche im trocknen Sauerstoffgase, während es sich schnell in feuchter Luft verändert und mit einer okrigen Lage bedeckt, die aus nichts anderem als Eisenoxydhydrat besteht. Bei vielen andern Metallen ist dies ebenso der Fall, allein bei einigen ist die Veränderung nur oberflächlich, während sie bei andern so lange stattfindet, bis das Metall gänzlich in Oxyd umgewandelt ist. Ein

Eisenstab verwandelt sich, wenn er lange genug der feuchten Luft ausgesetzt ist, nach und nach gänzlich in Rost; während ein Stück Zinkblech sich schnell mit einem Oxydhäutchen überzieht, welches eine Veränderung des innern Metalls verhindert.

Ist das Eisen zugleich mit Sauerstoff und Wasser in Berührung, so findet es in Wasser gelösten Sauerstoff vor und befindet sich unter diesen Umständen unter sehr günstigen Bedingungen der Rostbildung. Ja noch mehr, das Eisenoxyd hat zum Wasser eine gewisse basische Verwandtschaft, welche die Bildung dieses Oxyds begünstigt, nach Grundsätzen, welche wir oben erörtert haben (§. 69). Aus demselben Grunde wird durch das Eisen und das Zink, welche für sich allein in der Kälte das Wasser nicht zu zersetzen vermögen, eine lebhafte Zersetzung des Wassers bei Gegenwart kräftiger Säuren bewirkt, als ob die Gegenwart der Säure die Verwandtschaft des Eisens und Zinks zum Sauerstoff vermehrt hätte. Die Gegenwart saurer Dämpfe in der Luft erleichtert die Oxydation eines Metalles um vieles, denn diese Dämpfe steigern die Verwandtschaft desselben zum Sauerstoff mehr, als es das Wasser vermag, welches ja immer nur wie eine schwache Säure wirkt.

Die Metalle, deren Oxyde in Bezug auf energische Basen die Rolle einer Säure spielen, oxydiren sich schneller in der Luft, wenn sie mit einer alkalischen Lösung befeuchtet sind oder wenn sie sich in einer feuchten Atmosphäre befinden, welche Wasserdämpfe enthält.

§. **260.** Man bemerkt häufig, daß wenn sich eine gewisse Menge Oxyd auf der Oberfläche des Metalls entwickelt hat, die Veränderung in der Folge viel schneller vor sich geht, als wenn die Gegenwart von Oxyd die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff vermehre. Diese Eigenthümlichkeit ist vorzüglich beim Eisen bemerkbar und der folgende Versuch zeigt dies auf sehr hübsche Weise mit aller Evidenz.

Wenn man befeuchtete Eisenfeile der Luft aussetzt, so erfolgt anfangs die Oxydation ziemlich langsam; bald jedoch beschleunigt sie sich und die Feilspäne rosten mit großer Schnelligkeit. Es entwickelt sich zu gleicher Zeit ein stinkender Geruch, dem ganz ähnlich, welcher von Wasserstoffgas herrührt, wenn man gewöhnliches

Eisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst. Es entwickelt sich in der That Wasserstoffgas in ziemlich beträchtlicher Menge, daß man es im Verlauf einiger Zeit wirklich ansammeln könnte, wenn der Versuch in einem entsprechenden Apparate gemacht würde.

Die Oxydation des Metalls geschieht in den ersten Augenblicken auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, welche in dem Wasser aufgelöst ist, womit die Feilspäne befeuchtet wurden. Allein bald bildet die Oxydschicht eine Decke auf dem Metall und bildet mit demselben eine Voltaische Batterie, in welcher das Eisen als das elektropositive Element auftritt. Das metallische Eisen ist schon positiv in Bezug auf den Sauerstoff; wenn es als das elektropositive Element einer elektrischen Säule auftritt, so wird es noch mehr elektropositiv, als es im isolirten Zustande ist; seine Verwandtschaft zum Sauerstoff wird erhöht und der Versuch zeigt, daß diese Verwandtschaft stark genug werden kann, um das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Wenn man im Gegentheil das Eisen mit einem Körper in Berührung bringt, der in der galvanischen Batterie die elektropositive Stelle einnimmt, so wird das Eisen weniger elektropositiv, als es ursprünglich ist und verliert seine Verwandtschaft zum Sauerstoff. Das Metall ist weniger oxydirbar geworden, es bleibt von der Oxydation unter Umständen befreit, unter denen sie unbezweifelt stattgefunden haben würde, wenn es isolirt vorhanden gewesen wäre. Man hat diese Eigenschaft benutzt, um eiserne Gegenstände weniger von der Luft afficirbar zu machen. Man bedeckt das Eisen mit einer dünnen Lage von Zink, welches die elektropositive Stelle der Batterie einnimmt und schützt dadurch das Eisen vor Oxydation. Das Zink dagegen oxydirt sich sehr schnell; allein diese Oxydation ist nur oberflächlich, das dünne Oxydhäutchen umhüllt die Oberfläche und bildet so gewissermaßen einen undurchdringlichen Firniß, welcher das Innere vollkommen schützt. Das auf diese Weise durch einen Ueberzug von Zink geschützte Eisen nennt man g a l v a n i s i r t e s Eisen.

Man hat dasselbe Prinzip in Anwendung gebracht, um einige andere Metalle vor Oxydationen zu schützen, z. B. Kupfer, welches zur Verkleidung der Schiffe dient. Unglücklicher Weise hat man die

Erfahrung machen müssen, daß sich in diesem Falle die Muscheln in viel größerer Menge an den Kupferbeschlag ansetzen, wodurch der schnelle Gang des Schiffes vermindert wird, weil es eine größere Reibung gegen das Wasser erleidet.

Wirkung des Schwefels auf die Metalle.

§. 261. Alle Metalle sind fähig, direct mit dem Schwefel verbunden zu werden.

Einige, wie das Kupfer, verbrennen im Schwefeldampf unter lebhaftem Weißglühen. Andere verbinden sich mit dem Schwefel selbst bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser. Ein Gemenge von Eisenfeilspänen und Schwefelblumen entwickelt, mit etwas Wasser befeuchtet, bald eine beträchtliche Menge Wärme, in Folge der Verbindung des Eisens mit dem Schwefel.

Wirkung des Chlors auf die Metalle.

§. 262. Das Chlor wirkt viel energischer auf die Metalle ein, als der Sauerstoff; es verwandelt dieselben leicht und vollständig in Chlormetalle. Die meisten Metalle verbinden sich schon in der Kälte mit dem Chlor. Bei einigen findet die Vereinigung mit solcher Heftigkeit statt, daß die Temperatur sich außerordentlich erhöht und die Substanz häufig glühend wird. Mehrere Metalle fangen Feuer, wenn man sie gepulvert in ein mit Chlor gefülltes Gefäß schüttet.

Wirkung des Jods und des Broms auf die Metalle.

§. 263. Die Wirkung des Jods und des Broms auf die Metalle ist im Allgemeinen der des Chlors ähnlich; allein die Verwandtschaftsäußerungen sind viel schwächer.

Verbindungen der Metalle unter einander oder Legirungen.

§. 264. Die meisten Metalle können sich unter einander verbinden und bilden Legirungen, welche metallische Eigenschaften besitzen, die zu gleicher Zeit an die Eigenschaften der mit einander verbundenen Metalle erinnern. Wenn man Metalle mit einander legirt,

so erzeugt man, um so zu sagen, neue Metalle, welche besondere Eigenthümlichkeiten besitzen und besser gewissen Zwecken und Bedürfnissen der Technik entsprechen, als die einfachen Metalle.

Die Metalle, welche man in der Technik im isolirten Zustande verwendet, sind:

Eisen,	Silber,
Kupfer,	Gold,
Zink,	Platin,
Blei,	Quecksilber.
Zinn,	

Unter diesen Metallen wird das Platin und das Eisen einzig und allein im reinen Zustande verwendet. Die andern finden häufig Anwendung im isolirten Zustande; allein häufiger noch werden sie unter einander oder mit andern Metallen legirt, z. B. mit dem Antimon und mit dem Wismuth, welche wegen ihrer Sprödigkeit niemals isolirt benutzt werden können.

Das Kupfer ist ein sehr streckbares Metall, leicht unter dem Hammer zu bearbeiten, allein es zeigt keine große Härte. Man vermehrt seine Härte bedeutend, wobei man ihm eine hinreichende Dehnbarkeit erhält, wenn man $^2/_3$ Kupfer mit $^1/_3$ Zink legirt. Man erhält auf diese Weise eine Legirung, das Messing, welche eine angenehm gelbe Farbe besitzt und zu mannigfaltigem Gebrauche dient. Allein das auf diese Weise zusammengesetzte Messing läßt sich nicht leicht feilen, es haftet an der Feile und verschmiert diese. Man vermeidet diesen Uebelstand, wenn man zu der Legirung 2 bis 3 Procent Blei oder Zinn setzt.

§. 265. Zu Kanonenmetall muß man eine Legirung nehmen, welche hart ist, ohne brüchig zu sein, und sich gießen und drechseln läßt. Das reine Kupfer entspricht zum Theil diesen Anforderungen, es ist aber zu weich, die Kugel prallt, ehe sie das Rohr verläßt, mehrmals an den innern Wänden desselben ab und es bilden sich, da das Metall weich ist, sehr bald Vertiefungen, wodurch der Sicherheit des Schusses wesentlich Eintrag geschieht. Eine Legirung von 90 Theilen Kupfer und 10 Theilen Zinn besitzt größere Härte und noch hinreichende Zähigkeit. Diese Legirung, Bronze ge-

nannt, wird als Kanonenmetall benutzt, sowie zu vielen Kunstgegenständen verwendet, wie zu Statuen, Kandelabern u. s. w. Wenn man den Zusatz von Zinn vergrößert, erhält man noch härtere Legirungen, allein diese sind zugleich auch viel spröder. Eine Legirung aus 80 Theilen Kupfer und 20 Theilen Zinn ist außerordentlich hart und klangreich; man bedient sich derselben zum Gießen der Glocken, der Zymbeln und der Tamtams. Legirungen aus 67 Theilen Kupfer und 33 Theilen Zinn sind von weißer, schwachgelber Farbe und einer sehr guten Politur fähig. Man verwendet sie zu Spiegeln von Teleskopen.

Man sieht hieraus, daß durch das Legiren zweier Metalle in verschiedenen Verhältnissen man sich Legirungen verschaffen kann, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften unter einander sehr verschieden und zu den mannigfaltigsten Zwecken anwendbar sind.

§. **266**. Zu Buchdruckerlettern wird ein Metall erfordert, welches vielen Bedingungen entsprechen muß: es muß leicht schmelzbar sein, denn die Buchdruckerlettern werden gegossen; es muß genau die Form der Matrize beim Guß annehmen, damit die Züge möglichst scharf werden; es muß endlich eine gewisse Härte besitzen ohne zu spröde zu sein, denn wenn das Metall zu weich ist, so werden die Charaktere unter der Presse plattgedrückt; während sie, wenn das Metall zu hart und spröd ist, unter der Presse leicht brechen.

Das Kupfer und das Eisen sind nicht schmelzbar genug; das Silber, Gold und Platin schmelzen nur in sehr hoher Temperatur und sind übrigens viel zu theuer. Zink, Antimon und Wismuth sind zu spröde, Zinn und Blei sind zu weich. Allein man erhält eine vollkommen zweckentsprechende Legirung, wenn man 80 Theile Blei und 20 Theile Antimon zusammenschmilzt.

§. **267**. Viele Metalle scheinen sich mit einander in allen Verhältnissen verbinden zu können; allein es scheiden sich, wenn man die geschmolzene Legirung langsam erkalten läßt, in den meisten Fällen besondere Lagen aus, welche eine bestimmte Zusammensetzung zeigen und nicht selten sogar krystallisirt erscheinen. Diese Scheidung einer gleichförmigen Legirung in verschiedene andere, welche sich mehr oder weniger in besondern Lagen von einander trennen, findet bisweilen

statt, wenn die Legirung längere Zeit einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird, sei es auch, daß dieselbe niedriger wäre als die, in welcher die Legirung schmilzt.

§. **268.** Der Schmelzpunkt einer Legirung ist bisweilen niedriger, als der des am leichtesten schmelzbaren Metalls, welches in der Legirung vorhanden ist. So schmilzt z. B.

Blei bei . . . . 325°
Wismuth bei . 265°
Zinn bei . . . . 228°

Eine Legirung aus 5 Theilen Blei, 3 Theilen Zinn und 8 Theilen Wismuth schmilzt bei 95°, d. h. bei einer Temperatur, welche viel niedriger ist, als das am leichtesten schmelzbare Metall der Legirung.

Metalloxyde.

§. **269.** Die Metalloxyde bieten die verschiedenartigsten Eigenschaften dar. Einige derselben sind mehr oder weniger energische Basen, welche sich mit den Säuren verbinden und charakteristische Salze bilden; andere spielen im Gegentheil die Rolle der Säuren und verbinden sich in kräftigen Basen; endlich gibt es welche, die sich weder mit den Basen noch mit den Säuren vereinigen.

Man theilt gewöhnlich, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, die Oxyde in fünf Klassen:

1) Basische Oxyde, d. h. solche, die sich leicht mit den Säuren verbinden, und bestimmte krystallisirbare Salze bilden. Das Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Calciumoxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd u. s. w. sind basische Oxyde.

2) Saure Oxyde, welche sich nicht oder wenigstens sehr selten mit den Säuren verbinden, während sie im Gegentheil wohlbestimmte Salze mit starken Basen bilden: Die Chromsäure CrO^3, die Mangansäure MnO^3, die Zinnsäure SnO^2, die Bleisäure PbO^2, die Antimonsäure Sb^2O^5 sind wirkliche Metallsäuren, die mit mehreren kräftigen Basen, vorzüglich mit Kali krystallisirbare Salze bilden.

3) Indifferente Oxyde, welche fähig sind, sowohl die Rolle

der Säuren mit kräftigen Basen, als die der Basen mit starken Säuren zu spielen. Die Thonerde Al^2O^3 gehört zu dieser Klasse.

4) Wirkliche Oxyde oder Superoxyde (Peroxydes). Diese Oxyde verbinden sich weder mit den Säuren noch mit den Basen. Unter dem Einflusse der Säuren geben sie einen Theil ihres Sauerstoffs oder ihres Metalls ab und verwandeln sich dabei in basische Oxyde (Protoxydes), die sich dann mit der Säure verbinden. Das Mangansuperoxyd, MnO^2 gehört zu dieser Klasse. Wenn man es mit Schwefelsäure erhitzt, so verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs und es bildet sich schwefelsaures Manganoxydul $MnO.SO^3$. Das Bleisuperoxyd Pb^2O verwandelt sich in Berührung mit Säuren in metallisches Pb und in Bleioxyd PbO, welches sich mit der Säure verbindet. Bisweilen gehen diese Oxyde mit den Basen auf ähnliche Weise Zersetzungen ein; wird z. B. Mangansuperoxyd MnO^2 mit kaustischem Kali geschmolzen, so bildet sich Manganoxyd Mn^2O^3 und Mangansäure MnO^3, welche sich mit dem Kali verbindet:

$$3MnO^2 + KO = Mn^2O^3 + KO.MnO^3.$$

5) Salzartige Oxyde. Diese Oxyde entstehen aus der Verbindung eines basischen und eines sauren Oxyds von einem und demselben Metalle. Diese Oxyde sind wirkliche Salze, in denen das elektropositive Element der Säure und der Base von ein und demselben Metall gebildet ist. Das Eisenoxydoxydul Fe^3O^4, das Manganoxydoxydul Mn^3O^4 und das Chromoxydoxydul Cr^3O^4 gehören zu dieser Klasse; man muß ihre Formeln schreiben: $FeO.Fe^2O^3$, $MnO.Mn^2O^3$, $CrO.Cr^2O^3$. Das braune Oxyd des Chroms CrO^2 gehört ebenfalls hierher; man muß es schreiben: $Cr^2O^3.CrO^3 = 3CrO^2$. Dasselbe ist der Fall mit der antimonigen Säure SbO^2, deren Formel man schreiben muß: $Sb^2O^3.Sb^2O^5 = 4SbO^2$.

§. 270. Gewisse Metalle bilden mit dem Sauerstoff eine große Zahl von Verbindungen, welche sich in die fünf von uns aufgestellten Klassen einreihen lassen. Das Mangan ist hiervon ein merkwürdiges Beispiel:

Das Manganoxydul MnO ist eine kräftige Base.

Das Manganoxyd Mn^2O^3 ist eine schwache Base, allein man

kennt noch keine Verbindung, in der es die Rolle der Säure spielte; dieses Oxyd steht auf der Grenze der indifferenten Oxyde.

Das Mangansuperoxyd MnO^2 ist ein wirkliches Oxyd.

Das Manganoxydoxydul Mn^3O^4 ist ein salzartiges Oxyd, dessen eigentliche Formel ist: $MnO.Mn^2O^3$.

Die Mangansäure MnO^3 und die Uebermangansäure Mn^2O^3 sind starke Metallsäuren.

§. 271. Im Allgemeinen ist das Oxyd von der Formel RO die kräftigste Base unter den Oxyden eines Metalles.

Oxyde von der Formel R^2O^3 sind schwache Basen; sie spielen sogar häufig die Rolle der Säuren gegen starke Basen; im letzteren Falle müssen sie unter die indifferenten Oxyde gezählt werden.

Die Oxyde von der Formel RO^2 sind häufig Metallsäuren z. B. das Bleisuperoxyd PbO^2 und das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO^2. Bald sind sie wirkliche Oxyde, wie das Mangansuperoxyd MnO^2; bald endlich muß man sie als salzartige Oxyde betrachten, wie z. B. das braune Chromoxyd $CrO^2 = \frac{1}{3}\ (Cr^2O^3.CrO^3)$.

Oxyde endlich, welche eine zusammengesetzte Formel haben, wie das Oxyd Fe^3O^4 und das Oxyd Mn^3O^4, sind salzartige Oxyde, welche so geschrieben werden müssen: $FeO.Fe^2O^3, MnO.Mn^2O^3$.

§. 272. Man stellt die Oxyde nach den verschiedenartigsten Methoden dar, welche wir nach und nach kennen lernen werden, wenn wir uns mit den Metallen insbesondere beschäftigen.

Wirkung der Metalloide auf die Oxyde.

§. 273. Oxyde, welche sich nicht auf der höchsten Oxydationsstufe befinden, können sich direct mit einer neuen Menge Sauerstoff verbinden. Bisweilen geschieht diese Vereinigung schon in Berührung der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur; sie erfolgt viel leichter bei Gegenwart von Wasser, wenn das Oxyd entweder chemisch mit Wasser verbunden oder nur mit demselben befeuchtet ist. Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat absorbiren sehr schnell Sauerstoff aus der Luft, wobei sie sich in Eisen- oder in Manganoxydhydrat verwandeln. Andere Oxyde verbinden sich nur mit dem Sauerstoff, wenn sie an der Luft mäßig erhitzt werden; so absor- **Wirkung des Sauerstoffs.**

birt das Bleioxyd, wenn es auf ungefähr 400° erhitzt wird, Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in ein neues Oxyd, in Mennige. Eine höhere Temperatur zersetzt im Gegentheil die Mennige und verwandelt sie wieder in Oxyd.

Wirkung des Wasserstoffs.

§. 274. Eine große Zahl von Oxyden wird durch Wasserstoffgas zersetzt, welches sich ihres Sauerstoffs bemächtigt, um Wasser zu bilden; diese Wirkung bedingt im Allgemeinen eine vorhergegangene Temperaturerhöhung.

Die Metalloxyde der beiden ersten Klassen werden bei keiner Temperatur durch Wasserstoffgas zersetzt. Die Metalloxyde der übrigen Klassen werden sämmtlich durch Wasserstoffgas in metallischen Zustand, bei mehr oder weniger hohen Temperaturen, zurückgeführt. Die der sechsten Klasse werden alle in einer Temperatur, welche etwas höher als der Kochpunkt des Wassers ist, durch das Wasserstoffgas zersetzt; die anderen erfordern Rothglühhitze.

Das Wasserstoffgas reducirt die Oxyde des Eisens in der Rothglühhitze unter Bildung von Wasserdämpfen. Wir haben andererseits gesehen (§. 68), daß das Eisen, wenn es in einen Strom von Wasserdämpfen zum Rothglühen erhitzt wird, sich oxydirt, wobei es das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas frei werden läßt. Wir sehen hier zwei gerade entgegengesetzte Wirkungen unter anscheinend identischen Umständen. Nach der Zersetzung der Oxyde des Eisens durch Wasserstoffgas könnte man schließen, daß in Rothglühhitze das Sauerstoffgas mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff habe als zum Eisen, während aus der Zersetzung des Wasserdampfes durch rothglühendes Eisen im Gegentheil zu der Meinung Anlaß gegeben werden kann, daß das Eisen mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff habe als der Wasserstoff. Wir werden in der Folge noch mehreren analogen Fällen begegnen. Die Chemiker erklären diese scheinbaren Widersprüche dadurch, daß sie sagen, die Körper wirken nicht blos in Folge ihrer Wahlverwandtschaft, sondern es sei ihre Wirkung auch von den relativen Mengen abhängig, in denen sie mit einander in Berührung kommen, so, daß wenn zwei Körper mit einem dritten zusammen kommen, zu dem sie wenig verschiedene Wahlverwandtschaft haben, derjenige, welcher in größter Menge im Wirkungskreise ist, den andern verdrängen wird.

In den beiden Versuchen, welche wir soeben beschrieben haben, werden Eisen, Eisenoxyd, Wasserdämpfe und Wasserstoffgas gleichzeitig in Rothglühhitze vorhanden. In dem Versuche, in welchem man die Wasserdämpfe in rothglühendes Eisen leitet, kann man das Eisen in Bezug auf Wasserstoffgas als vorherrschend betrachten, weil das Gas in dem Maße, als es sich entwickelt, durch den Dampfstrom fortgeführt wird und sich nur in geringen Mengen im Wasserdampf befindet: das Eisen wird sich folglich oxydiren. In dem Versuche hingegen, in welchem man das Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, befindet sich jedes Eisenoxydmolecul im Wirkungskreise einer großen Zahl von Wasserstoffmolecule und es wird folglich letzterer sich des Sauerstoffs bemächtigen.

Es ist hiernach leicht einzusehen, daß für eine gegebene Temperatur ein gewisses Verhältniß von Wasserstoffgas und Wasserdämpfen existiren muß, welches weder auf das Eisenoxyd reducirende Wirkung, noch auf das metallische Eisen oxydirende Wirkung äußern kann. Wenn die Menge des Wasserdampfes in Bezug auf die des Wasserstoffgases größer ist, so wird eine Oxydation des Metalles stattfinden; ist sie kleiner, so muß eine Reduction erfolgen. Das Verhältniß, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden sein müssen, um weder auf metallisches Eisen noch auf Eisenoxyd eine Wirkung zu äußern, ist wahrscheinlich, je nach der Temperatur, verschieden.

§. 275. Die Kohle reducirt alle Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas zersetzt werden. In sehr hoher Temperatur zersetzt sie sogar einige Oxyde, welche selbst der Einwirkung des Wasserstoffgases widerstehen. So werden z. B. die Oxyde des Kaliums und Natriums durch Kohle vollständig in der Weißglühhitze zersetzt und die Metalle in Freiheit gesetzt. Erfolgt die Reduction der Oxyde bei niedriger Temperatur, so entwickelt sich Kohlensäure. Findet sie in erhöhter Temperatur statt, so wird Kohlenoxydgas frei. Mehrere Metalle zersetzen in der That die Kohlensäure in der Rothglühhitze und führen sie in Kohlenoxydgas über; die Kohle selbst bewirkt eine ähnliche Zersetzung. Wirkung des Kohlenstoffs.

§. 276. Der Schwefel wirkt in erhöhter Temperatur auf die meisten Metalloxyde ein. Erhitzt man ihn mit den Metalloxyden der Wirkung des Schwefels.

ersten Klasse, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Oxyd und Schwefelmetall. Fügt man Kohle hinzu, so erhält man nur Schwefelmetalle.

Die Metalloxyde der zweiten Klasse erleiden keine Veränderung, wenn man sie mit Schwefel erhitzt; allein mehrere von ihnen erzeugen Schwefelmetalle, wenn man die Oxyde mit Kohle mischt und einen Strom von Schwefeldämpfen einer hohen Temperatur aussetzt.

Metalloxyde der vierten Klasse werden durch Schwefel in Schwefelmetalle verändert, wobei sich schweflige Säure erzeugt; allein es ist häufig hierzu nöthig, den Schwefel in Dampfform über die stark erhitzten Oxyde zu leiten, bisweilen sogar sie vorher mit Kohle zu mengen.

Wirkung des Chlors.

§. 277. Das Chlor wirkt in verschiedener Weise auf die Metalloxyde ein, je nachdem es trocken oder feucht ist und je nach der Temperatur, in welcher die Einwirkung stattfindet.

In der Kälte oder unter dem Einfluß der Wärme verwandelt trocknes Chlorgas beinahe alle Oxyde in Chlormetalle. Man muß jedoch die Oxyde einiger Metalle der zweiten Klasse hiervon ausnehmen, welche der Einwirkung des Chlors selbst in den höchsten Temperaturen Widerstand leisten. Trägt man aber Sorge, das Oxyd vorher mit Kohle zu mengen und das Gemenge in einem Strom von trocknem Chlor zu erhitzen, so veranlaßt die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff, im Verein der Verwandtschaft des Chlors zum Metall, immer die Zersetzung des Oxyds; es wird Kohlenoxydgas frei und Chlormetall gebildet. Sind die Oxyde in Wasser gelöst oder darin suspendirt, so ist die Wirkung des Chlors auf dieselben im Allgemeinen sehr verschieden von der, welche wir soeben besprochen haben.

Läßt man einen Strom von Chlor in eine Auflösung von Kali streichen, so ist die Einwirkung verschieden, je nachdem die Flüssigkeit verdünnt oder concentrirt und je nachdem die Temperatur hoch oder niedrig ist. Ist die Auflösung verdünnt und verhindert man eine Temperaturerhöhung, so findet die Einwirkung zwischen 2 Aequivalenten Kali und 2 Aequivalenten Chlor statt; es bildet sich unter-

chlorigsaures Kali und Chlorkalium. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2KO + 2Cl = KCl + KO.ClO.$$

Wenn die Auflösung concentrirt ist und man eine Temperaturerhöhung eintreten läßt, so erfolgt die Einwirkung zwischen 6 Aequivalenten Kali und 6 Aequivalenten Chlor, wodurch man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorkalium erhält; man hat alsdann:

$$6KO + 6Cl = KO.ClO^5 + 5KCl.$$

Erhält man die alkalische concentrirte Lösung fortwährend im Kochen, so bildet sich ebenfalls Chlorkalium und chlorsaures Kali; allein die Menge des gebildeten chlorsauren Kalis ist viel geringer und es entwickelt sich Sauerstoffgas.

Die Oxyde aller Metalle der ersten Klasse zeigen dieses Verhalten. Die Oxyde der meisten Metalle der zweiten Klasse werden unter dem Einflusse von Wasser durch das Chlor, selbst bei einer Temperatur von 100°, nicht zersetzt; man muß hiervon jedoch das Oxyd des Magnesiums und das Manganoxydul ausnehmen. Das Oxyd des Magnesiums verändert sich in diesem Falle in Chlormagnesium und in unterchlorigsaure Magnesia; das Manganoxydul verhält sich unter dem Einflusse des feuchten Chlors, wie die Oxydule der Metalle aus der dritten Klasse. Die Oxydule der Metalle aus der dritten Klasse werden durch Chlor in Chlormetalle und in Oxyde von der Formel R^2O^3 umgewandelt, wie z. B. beim Eisenoxydul:

$$3FeO + Cl = FeCl + Fe^2O^3.$$

Allein, da sich das Chlorür durch die Einwirkung des Chlors in Chlorid verwandelt, so hat man als Endresultat:

$$3FeO + \tfrac{3}{2}\,Cl = \tfrac{1}{2}\,(Fe^2Cl^3) + Fe^2O^3.$$

Wenn man dafür sorgt, daß das Metalloxyd in einer alkalischen Flüssigkeit der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, so verwandelt sich das Oxydul vollständig in Oxyd und es erzeugt sich Chlorkalium:

$$2FeO + KO + Cl = Fe^2O^3 + K.Cl.$$

Das Chlor hat keine Wirkung auf die Oxyde R^2O^3 der Metalle der dritten Klasse, wenn dieselben in Wasser suspendirt sind, außer wenn dasselbe eine beträchtliche Menge Kali enthält. In diesem Falle

kann das Eisenoxyd in eine Verbindung übergehen, welche mehr Sauerstoff enthält, als die Formel Fe^2O^3 anzeigt, in Eisensäure, welche mit überschüssigem Kali eisensaures Kali bildet; man hat:

$$Fe^2O^3 + 5KO + 3Cl = 2\,(KO.FeO.^3 + 3KCl).$$

Die Oxyde der Metalle der dritten Klasse verändern sich unter dem Einflusse des Chlors in Gegenwart von Wasser nicht in Chlormetalle.

Die Wirkung des Broms und des Jods auf die Metalloxyde ist im Allgemeinen der Einwirkung des Chlors analog.

Einwirkung der Metalle auf die Metalloxyde.

§. 278. Die Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde läßt sich oft voraussehen, wenn man einen richtigen Begriff von der Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff hat. Allein es ist schwer, etwas Allgemeines über diese Wirkung auszusprechen, denn die gegenseitige Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff ist je nach der Temperatur sehr verschieden. So zersetzt z. B. das Kalium in der Rothglühhitze das Eisenoxyd, während in einer höheren Temperatur bei starker Weißgluth das Eisen im Gegentheil das Oxyd des Kaliums zersetzt.

Chlormetalle.

§. 279. Eine große Zahl Metalle verbinden sich direct mit dem Chlor.

Werden die Metalle in einem Strom von Chlorgas erhitzt, so verwandeln sie sich vollständig in die Chlormetalle. Diese Eigenschaft verdanken sie zum Theil ihrer großen Verwandtschaft zum Chlor, zum Theil den physikalischen Eigenschaften der Chlormetalle. Die Chlormetalle sind nämlich alle leicht schmelzbar und mehrere von ihnen flüchtig, so, daß wenn ein Metall in einem Strome von Chlor erhitzt wird, seine Oberfläche immer der freien Einwirkung dieses Gases ausgesetzt ist, sei es, weil das geschmolzene Chlormetall in dem Maße, als es sich bildet, abfließt, oder sei es, daß es flüchtig ist.

Die Chlormetalle sind im Allgemeinen durch die Wärme allein nicht zersetzbar, man muß jedoch hiervon das Goldchlorür, das Platinchlorür und wahrscheinlich viele Chlorüre der Metalle aus der

sechsten Klasse ausnehmen. Diese Chlormetalle werden durch erhöhte Temperatur in den metallischen Zustand zurückgeführt.

Man erhält viele Chlormetalle, wenn man die Metalle in Chlorwasserstoffsäure auflöst; auf diese Weise erhält man sehr leicht die Chlorüre der Metalle der dritten Abtheilung. Die Chlorwasserstoffsäure wird zersetzt, es bildet sich ein Chlormetall und das Wasserstoffgas wird frei:

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Die Metalle der fünften Klasse zersetzen die Chlorwasserstoffsäure selbst in ihrer Siedehitze nicht; allein es bildet sich ein Chlormetall, wenn man zur Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure fügt, d. h. wenn man das Metall mit Königswasser behandelt. Die Metalle der dritten Klasse verwandeln sich in diesem Falle in Chloride.

Wirkung der Metalloide auf die Chlormetalle.

§. 280. Der Sauerstoff ist ohne Einwirkung der Chlormetalle der ersten Klasse; dagegen verwandelt er die Chlormetalle der zweiten, dritten, vierten und fünften Abtheilung leicht in Oxyde, wenn dieselben in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt werden. Die Chlormetalle der sechsten Abtheilung, welche sich nicht durch die Hitze zersetzen, werden ebenfalls nicht verändert, wenn man sie in einem Strome Sauerstoffgas erhitzt. Diejenigen jedoch, welche durch die Hitze allein zersetzt werden, geben ihr Chlor ab, ohne sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. Wirkung des Sauerstoffs.

§. 281. Die Chlormetalle der beiden ersten Klassen werden in keiner Temperatur durch das Wasserstoffgas zersetzt; diejenigen jedoch, welche durch die Metalle der vier ersten Klassen gebildet werden, sind in mehr oder wenig hohen Temperaturen durch Wasserstoff zersetzbar. Es ist ein bequemer Prozeß, um mehrere Metalle im reinen Zustande zu erhalten; allein es ist schwer, denselben bei solchen anzuwenden, wenn die Zersetzung in erhöhter Temperatur stattfindet. Man findet übrigens hier eine Umkehrung der Wirkung ganz ähnlich wie die, auf welche wir (§. 274) aufmerksam machten, als wir die Wirkung des Wasserstoffgases auf die Oxyde besprachen. So wird z. B. das Eisenchlorür in der Rothglühhitze durch Wasserstoffgas Wirkung des Wasserstoffs.

zersetzt; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure gasförmig, während metallisches Eisen zurückbleibt. Auf der andern Seite zersetzt das metallische Eisen das Chlorwasserstoffgas bei derselben Temperatur; es bildet sich Eisenchlorür und Wasserstoff wird gasförmig frei. Die Erklärung dieser Anomalie wurde oben (§. 274) gegeben.

Wirkung des Kohlenstoffs. §. 282. Der Kohlenstoff übt auf die Chlormetalle eine merkliche Wirkung nicht aus.

Brom- und Jodmetalle.

§. 283. Die Brom- und Jodmetalle werden wie die entsprechenden Chlormetalle erhalten. Die Metalloide üben auf diese Verbindungen ähnliche Wirkung wie auf die Chlormetalle aus.

Schwefelmetalle.

§. 284. Wir haben oben gesehen (§. 261), daß sich alle Metalle mit dem Schwefel verbinden können, wenn man sie mit dem Metalloid schmilzt oder besser, wenn man sie in einer hohen Temperatur mit Schwefeldämpfen in Berührung bringt. Man erhält ebenfalls eine große Menge Schwefelmetalle, wenn man die Oxyde mit Schwefel erhitzt oder in einem verschlossenen Tiegel ein Gemenge von Metalloxyd mit Schwefel, kohlensaurem Kali oder Natron glüht. Das kohlensaure Alkali verwandelt sich dann in Vielfach-Schwefelkalium oder Vielfach-Schwefelnatrium, welches alsdann selbst das Metalloxyd in Schwefelmetall verwandelt, während sich der Sauerstoff als Kohlenoxyd gasförmig entwickelt. Wenn das Metall eine elektronegative Schwefelverbindung bilden kann, wie dies bei den Metallen der dritten Klasse der Fall ist, so verbindet sich dieses Schwefelmetall in einem Theil des Schwefelalkalis, welches vorher in Einfach-Schwefelalkali übergegangen ist und es bildet sich ein Schwefelsalz, in welchem das Einfach-Schwefelalkali die Rolle einer Base spielt.

Man kann auch dadurch eine große Zahl Schwefelmetalle erhalten, daß man durch die Auflösung der Metallsalze einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält auf diese Weise unlösliche Schwefelmetalle mit den Metallen der fünften und sechsten Klasse.

Man stellt auch die Schwefelmetalle der vierten Klasse auf nassem Wege dar, dadurch, daß man die Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalles in die Auflösungen der Salze dieses Metalles gießt. So hat man z. B. durch Vereinigung von schwefelsaurer Eisenoxydullösung und Einfach-Schwefelkalium folgende Einwirkung:

$$FeO.SO^3 + KS = KO.SO^3 + FeS.$$

Wenn man einen Ueberschuß eines alkalischen Schwefelmetalles in die Auflösung eines Salzes gießt, welches von einem Metalle der vierten Klasse gebildet wird, so erzeugt sich im ersten Augenblicke ein Niederschlag des Schwefelmetalles; allein es löst sich derselbe bald wieder in dem überschüssigen alkalischen Schwefelmetall und erzeugt ein Schwefelsalz (Sulphid), in welchem es die Rolle der Säure spielt.

Die Schwefelmetalle der dritten und fünften Klasse besitzen einen deutlich ausgeprägten Metallglanz.

Die Schwefelmetalle widerstehen sehr gut der Einwirkung der Hitze und nur einige Schwefelmetalle der sechsten Klasse zersetzen sich in sehr hoher Temperatur.

Wirkung der Metalloide auf die Schwefelmetalle.

§. 285. Der Sauerstoff wirkt energisch auf alle Schwefelmetalle in einer mehr oder weniger hohen Temperatur ein. *Wirkung des Sauerstoffs.*

Die Schwefelmetalle der ersten Klasse verwandeln sich in der Rothglühhitze in schwefelsaure Salze. Der Schwefel sowohl als das Metall verbinden sich hierbei mit dem Sauerstoff und die Verbrennungsproducte bleiben vereinigt. Schwefelmagnesium, welches der zweiten Klasse angehört, zeigt dieselbe Erscheinung.

Die Schwefelmetalle der dritten Klasse und das Schwefelmangan, welches der zweiten Klasse angehört, werden durch den Sauerstoff zersetzt; allein die Verbrennungsproducte sind je nach der Temperatur verschieden; ist dieselbe beträchtlich hoch, so entwickelt sich schweflige Säure und das Metall bleibt als Oxyd zurück. Bei einer niedrigern Temperatur, z. B. bei dunkler Rothgluth, bildet sich immer eine gewisse Menge schwefelsauren Salzes, so daß man ein Gemenge von Oxyd und schwefelsaurem Oxyd erhält.

Die Schwefelmetalle der vierten Klasse werden in Oxyde verwandelt, während der Schwefel als schweflige Säure frei wird.

Die Schwefelmetalle der sechsten Klasse endlich werden, wenn man sie in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, in den metallischen Zustand zurückgeführt, während der Schwefel als schweflige Säure entweicht.

Der Sauerstoff kann ebenfalls in der Kälte auf den größten Theil der Schwefelmetalle, vorzüglich bei Gegenwart von Wasser, einwirken; ein großer Theil derselben verwandelt sich dabei schließlich in schwefelsaure Salze.

Ueber die Salze im Allgemeinen.

§. **286.** Man versteht unter dem Namen Salz jede Verbindung von zwei binär zusammengesetzten Körpern, von denen der eine die Rolle des elektronegativen Elements oder der Base, und der andere die des elektropositiven Elements oder der Säure spielt.

Die Basen oder die elektropositiven binären Verbindungen gehen immer aus der Vereinigung eines Metalls mit einem Metalloide hervor; so sind z. B. das Kaliumoxyd und das Einfach-Schwefelkalium Basen. Die Säuren oder die elektronegativen binären Verbindungen sind sehr häufig Verbindungen zweier Metalloide, wie die Schwefel-, Salpeter-, phosphorige Säure u. s. w., wie der Schwefelkohlenstoff (Kohlensulphid), wie das arsenige Sulphid. Allein bisweilen sind die Säuren auch das Resultat der Verbindung eines Metalls mit einem Metalloide, wie die Chrom-, Mangan-, die Zinnsäure u. s. w., wie Zinnsulphid und Antimonsulphid.

Der größte Theil der bekannten Basen sind Verbindungen eines Metalls mit dem Sauerstoff; der größte Theil der bekannten Säuren sind dagegen Verbindungen des Sauerstoffs mit einem Metalloide oder mit einem Metalle. Ebenso sind die Sauerstoffsalze die zahlreichsten und wichtigsten.

Man kennt jedoch bereits eine beträchtliche Zahl von Schwefelsalzen, d. h. Salze, welche durch Vereinigung eines elektropositiven Schwefelmetalls, eine Sulphobase, mit einem Schwefelmetalloide,

Sulphosäure, d. h. mit einem negativen Schwefelmetalle gebildet werden. Man kennt auch einige Doppelt-Chlorüre, welche man als das Resultat der Vereinigung eines elektropositiven Chlormetalls, oder Chlorbase mit einem Chlormetalloide, oder eines elektronegativen Chlormetalls mit einer Chlorsäure ansehen kann. Diese Verbindungen nennt man Chlorsalze und ihre Zahl ist noch unbedeutend; allein es läßt sich nicht zweifeln, daß man noch mehrere dieser Salze finden wird, wenn die Aufmerksamkeit der Chemiker speziell auf diesen Gegenstand gerichtet sein wird.

Es ist möglich, daß eine Sauerstoffsäure sich mit einer Sulphobase oder mit einer Chlorbase vereinigen kann, und daß eine Sulphosäure oder eine Chlorsäure mit einer Sauerstoffbase in Verbindung treten kann, um ein Salz zu bilden; allein bis jetzt ist eine derartige Verbindung noch nicht mit Sicherheit gekannt.

§. 287. Die Sauerstoffsalze sind also bei weitem die wichtigsten; sie sind es, welche bis jetzt mit entsprechender Sorgfalt durchforscht wurden. Alles, was wir in diesem Kapitel Allgemeines über die Salze zu sagen haben, bezieht sich der Hauptsache nach auf die Sauerstoffsalze. Wir würden ohne Zweifel ähnliche allgemeine Betrachtungen über die andern Klassen der Salze geben können, wenn unsere Kenntniß von denselben ausgedehnter wäre.

Man unterscheidet neutrale, saure und basische Sauerstoffsalze. Die Kennzeichen, auf welche diese Eintheilung begründet ist, sind leicht für diejenigen Salze zu bestimmen, welche aus der Vereinigung kräftiger Basen und energischer Säuren hervorgegangen sind; allein sie werden weniger deutlich, wenn es sich um Salze handelt, die durch kräftige Basen mit schwachen Säuren gebildet werden, oder um diejenigen Salze, welche schwache Basen mit energischen Säuren erzeugen, oder endlich um Salze, welche aus Säuren mit schwachen Basen bestehen. Die Schwierigkeiten häufen sich, wenn die Säure oder Base, oder das aus ihrer Vereinigung hervorgegangene Salz im Wasser unlöslich ist.

Man bestimmt gewöhnlich die Natur der neutralen, sauren oder basischen Salze nach der Farbenveränderung, welche sie bei gewissen Farbestoffen vegetabilischen Ursprungs hervorrufen, die man Reac-

tionsfarben nennt. Die wichtigste dieser Reactionsfarben ist die Lackmustinctur.

§. 288. Die blaue Lackmustinctur ist ein wirkliches Salz, bestehend aus einer organischen Basis mit einer vegetabilischen Säure von rother Farbe. Behandelt man diese Tinctur mit einer starken Säure, so entzieht man ihr ihre Base und die vegetabilische Säure wird frei; diese Säure zeigt dann ihre eigenthümliche hellrothe Farbe. Behandelt man aber Lackmustinctur mit einer schwachen Säure, so entzieht man ihr nur einen Theil ihrer Base und es verbleibt ein Salz mit überschüssiger vegetabilischer Säure zurück, wodurch die Farbe nur weinroth wird. Eine lösliche Base ertheilt im Gegentheil der gerötheten Lackmustinctur, in der also die gefärbte Säure frei vorhanden war, eine blaue Farbe, weil sie sich mit der Säure verbindet und ein blaues Salz bildet. Um die blaue Tinctur in Bezug auf Säuren so empfindlich als möglich zu machen, ist es unbedingt nöthig, daß sie nicht mit einem Ueberschuß von freier Base gemengt sei; denn im letzteren Falle werden sich die ersten Theile der hinzugefügten Säure ganz einfach mit der freien Base verbinden, und es wird nicht eher eine Einwirkung auf die Tinctur stattfinden, als die freie Base vollständig gesättigt ist. Ebenso muß man, um die geröthete Tinctur in Bezug auf Basen möglichst empfindlich zu erhalten, zu der blauen Tinctur nicht mehr Säure hinzufügen, als eben nöthig ist, um den rothen Farbestoff der vegetabilischen Säure frei zu machen, und das Vorhandensein jeder freien Säure in der Flüssigkeit vermeiden.

Das schwefelsaure Kali reagirt nicht auf Lackmustinctur, weil die Schwefelsäure und das Kali mit so großer Verwandtschaft verbunden sind, daß sie sich weder mit der Säure, noch mit der Base der Lackmustinctur getrennt vereinigen können; dieselbe bleibt also unangetastet und erhält ihre ursprüngliche Farbe. Gäbe es aber einen Farbestoff, dessen Säure stark genug wäre, um dem schwefelsauren Kali letzteres zu entziehen, so würde dieser Farbstoff unbezweifelt in Gegenwart von schwefelsaurem Kali eine alkalische Reaction zeigen.

Die Kennzeichen der Reactionsfarben haben nichts absolutes, und ihr Werth ist nur ein relativer; es kann sogar vorkommen, daß eine Substanz mit einer Reactionsfarbe eine saure und mit einer an-

dern eine alkalische Reaction zeigt. So verändert die Borsäure die blaue Farbe der Lackmustinctur in Weinroth um, und beurkundet also hierdurch die Reaction einer schwachen Säure, während sie das Hämatin (rother Farbstoff des Campecheholzes) bläuet und dadurch gegen letzteren Farbstoff eine basische Reaction an den Tag legt. Ebenso röthet salpetersaures und essigsaures Bleioxyd die Lackmustinctur, während das Hämatin durch diese Substanzen blau gefärbt wird. Die Base der Lackmustinctur entzieht den beiden genannten Bleisalzen ihre Säure; die gefärbte Säure wird dadurch frei, und die Folge hiervon ist, daß die Tinctur sich roth färbt. Die rothe Säure des Hämatins im Gegentheil entzieht der Salpeter- und der Essigsäure Bleioxyd und erzeugt ein blaues Salz.

§. 289. Fassen wir zunächst diejenigen Salze etwas näher ins Auge, welche die Schwefelsäure mit den verschiedenen Basen bildet.

Die Schwefelsäure röthet stark Lackmustinctur: diese Reaction ist so empfindlich, daß $\frac{1}{10{,}000}$ Schwefelsäure im Wasser dieselbe noch sehr deutlich zum Vorschein bringt. Das Kali bläut im Gegentheil den zuvor durch eine Säure gerötheten Farbstoff der Lackmustinctur, und diese Reaction ist ebenso empfindlich, als diejenige, welche durch die Schwefelsäure auf die blaue Tinctur stattfindet, vorausgesetzt, daß die Tinctur nur durch die entsprechende Menge Säure geröthet war.

Wenn man eine Auflösung von verdünnter Schwefelsäure in eine Lösung von Kali gießt und mit der größten Sorgfalt die Reaction der Flüssigkeit mit Hülfe von Lackmustinctur prüft, so kann man eine Flüssigkeit erhalten, welche keine alkalische Reaction mehr auf die Lackmustinctur ausübt, ohne jedoch saure Reaction zu zeigen. Die Flüssigkeit ist dann so beschaffen, daß durch Zusatz eines Tropfens der verdünntesten Säure augenblicklich saure Reaction zum Vorschein kommt. Man sagt alsdann, daß die alkalischen Eigenschaften des Kalis durch die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure vollkommen neutralisirt werden; daß eine Sättigung oder Neutralisation der Säure durch die Base in Bezug auf den Farbstoff der Lackmuspflanze stattfinde. Wenn man die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, so erhält man ein krystallisirtes Salz: schwefelsaures Kali. Die Analyse dieses Salzes zeigt, daß Schwefelsäure und Kali darin in

der Weise verbunden sind, daß auf die Säure dreimal mehr Sauerstoff als auf die Base kommt; und da man übereingekommen ist, als Aequivalent des Kaliums diejenige Menge dieses Metalls anzusehen, welche sich mit 100 Theilen Sauerstoff verbindet, um Kali zu bilden, so ist es klar, daß man die Formel des schwefelsauren Kalis $KO.SO^3$ schreiben muß.

Wenn man auf dieselbe Weise Natron oder Lithion mit Schwefelsäure sättigt und die gegen Lackmus neutrale Flüssigkeit abdampft, so erhält man ebenfalls Salze: schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Lithion. In diesen beiden Salzen ist die in der Schwefelsäure enthaltene Menge Sauerstoff ebenfalls dreimal so groß, als die in der Base enthaltene Menge Sauerstoff.

Wenn man denselben Versuch mit Auflösungen von Baryt und Strontian macht, welche die Lackmustinctur sehr energisch röthen, so bemerkt man, daß die ersten Tropfen der hinzugefügten Säure eine Trübung in der Flüssigkeit verursachen, und daß sich ein weißer Niederschlag bildet. Diese unlösliche Verbindung wird sich so lange ausscheiden, als die Flüssigkeit noch keine saure Reaction zeigt. Verdampft man die filtrirte Flüssigkeit, so erhält man keine Spur eines Rückstandes. Das unlösliche schwefelsaure Salz, welches sich gebildet hat, übt keine Wirkung auf Lackmustinctur aus; allein wir können nicht daraus schließen, daß das Product in der That ein neutrales ist. Denn damit eine Substanz auf Lackmustinctur einwirken könne, muß sie in Wasser gelöst sein, damit die Molecule des Salzes mit denen des Lackmus in innige Berührung kommen können.

Die Analyse des schwefelsauren Baryts und Strontians zeigt ebenfalls, daß der Sauerstoff der Säure dreimal so groß ist, als der der Base. Die Chemiker sind übereingekommen, diese schwefelsauren Salze als neutrale Salze zu betrachten, wenn auch ihre Neutralität gegen Reactionsfarben nicht direct bestätigt werden kann.

Alle basischen Oxyde der Metalle der andern Klassen sind unlöslich im Wasser; es ist also unmöglich, ihre eigenthümliche Wirkung auf Reactionsfarben zu bestimmen. Wenn man sie mit der Schwefelsäure vereinigt, so erhält man ebenfalls schwefelsaure Salze, und sind diese löslich, so röthen sie im Allgemeinen die Lackmustinc-

tur. Nichts desto weniger ist der Sauerstoff der Schwefelsäure in diesen Salzen dreimal so groß, als wie der Sauerstoff der Base; es findet also dasselbe statt, wie bei dem neutralen schwefelsauren Kali, Natron und Lithion.

Die Chemiker sind übereingekommen, alle schwefelsauren Salze als neutral anzusehen, in welchen der Sauerstoff der Säuren dreimal so groß ist, als der der Base, ihre Wirkung auf die Reactionsfarben möge dabei sein, welche sie wolle.

Das Kali, Natron und Lithion können mit der Schwefelsäure Salze bilden, welche mehr Schwefelsäure enthalten, als die neutralen schwefelsauren Salze. Wenn man diese Basen in einem Ueberschuß von Schwefelsäure auflöst und die Lösung verdampft, so erhält man krystallisirte schwefelsaure Salze, in denen der Sauerstoff der Säure die 6fache Menge von dem der Base beträgt. Diese Salze sind also saure schwefelsaure Salze, doppelt-schwefelsaure Salze.

§. 290. Eine Lösung von Kali, genau mit Salpetersäure gesättigt, gibt beim Verdampfen ein krystallisirtes Salz, in welchem der Sauerstoff der Säure das 5fache von dem der Base beträgt. Wenn man auf gleiche Weise mit Salpetersäure die Auflösungen der Metalloxyde der ersten Klasse sättigt, so erhält man lösliche Salze, welche gegen Reactionsfarben vollkommen neutral sind und sich beim Verdampfen der Flüssigkeit krystallinisch ausscheiden. In allen diesen salpetersauren Salzen ist der Sauerstoff der Säure das 5fache von dem der Base.

Löst man aber in Salpetersäure die Metalloxyde der andern Klassen, so erhält man salpetersaure Salze, welche beim Verdampfen in der Flüssigkeit krystallisiren. Alle diese salpetersauren Salze zeigen dasselbe Verhältniß 5 : 1 zwischen der Sauerstoffmenge der Säure und der der Base; allein ihre Lösungen zeigen eine stark saure Reaction.

Man betrachtet als neutrale salpetersaure Salze alle diejenigen, in welchen der Sauerstoff der Säure das 5fache von dem der Base beträgt, die Reaction auf Pflanzenfarben sei, welche sie wolle.

§. 291. Das Wasser bildet in Bezug auf kräftige Säuren die Rolle einer Basis. Das Einfach-Schwefelsäurehydrat kann demnach als wie ein wirkliches Salz betrachtet werden, und selbst als neutrales schwefelsaures Natron; denn das Verhältniß des Sauerstoffs in der Säure zu dem des Wassers ist wie 3 : 1. Mit demselben Rechte ist das Einfach-Salpetersäurehydrat neutrales schwefelsaures Wasser. Man kann also sagen, daß wenn sich Schwefelsäure oder Salpetersäure mit den Basen verbinden, man diese Basen auf schon fertiggebildete Salze wirken läßt, auf schwefelsaures Wasser, salpetersaures Wasser, und daß die Base nur das basische Wasser in Folge ihrer größern Verwandtschaft ersetzt.

§. 292. In den beiden Beispielen, welche wir wählten, haben wir die Zusammensetzung der neutralen Salze dadurch bestimmt, daß wir die Mengen von Kali, Natron, Lithion, welche in Bezug auf Reactionsfarben ein und dasselbe Gewicht Schwefelsäure oder Salpetersäure sättigen, zu Grunde legten. Man findet nun, daß diese Mengen der Basen in Bezug auf eine bestimmte Menge einer gewissen Säure stets von der Art sind, daß sie genau dieselbe Gewichtsmenge Sauerstoff enthalten. Dasselbe Verhältniß findet man bei den krystallisirten Salzen, welche dieselben Säuren mit andern Metalloxyden bilden. Wir können also dieses merkwürdige Gesetz folgendermaßen ausdrücken: die Gewichtsmengen der verschiedenen Basen, welche mit einem bestimmten Gewichte von Schwefelsäure oder Salpetersäure neutrale Salze bilden, enthalten genau dieselbe Gewichtsmenge Sauerstoff.

Wenn man diese Mengen der verschiedenen Basen auf die Gewichte der Schwefel- und Salpetersäure bezieht, welche man als Aequivalentgewichte dieser Säuren angenommen hat, und man durch a, b, c, d diese Aequivalente bezeichnet, so kann man sagen: wenn das Aequivalent A der Schwefelsäure mit der Gewichtsmenge a, b, c, d von Kali, Natron, Baryt, Kalk u. s. w. neutrale Salze bildet, so wird das Aequivalent B der Salpetersäure mit der Gewichtsmenge a, b, c, d dieser Basen gleichfalls neutrale Salze bilden, so daß diese Gewichtsmengen a, b, c, d, welche sich in Bezug auf das Gewicht A

der Schwefelsäure ersetzen, sich ebenfalls in Bezug auf das Gewicht B mit der Salpetersäure ersetzen müssen.

§. **293.** Betrachten wir jetzt die Verbindungen, welche die schwachen Säuren mit diesen Basen bilden, und sehen wir, durch welche Beweggründe die Chemiker bestimmt werden, die Zusammensetzung der neutralen Salze festzustellen.

Bei schwachen Säuren wie bei der schwefligen Säure, der Borsäure u. s. w. findet die Sättigung der Alkalität des Kalis in Bezug auf Reactionsfarben niemals völlig statt, wie groß auch die Menge der hinzugefügten Säure sein möge. Die Flüssigkeit behält immer ihre alkalische Reaction, und das Kennzeichen der Sättigung, auf Reactionsfarben begründet, kann nicht mehr zur Bestimmung der neutralen Salze in Anwendung kommen.

§. **294.** Läßt man einen Strom schwefliger Säure durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali gehen bis diese Lösung nichts mehr davon auflöst, so setzt sich in Verlauf einiger Zeit ein krystallisirtes Salz ab, in welchem der Sauerstoff der Säure das Vierfache von dem der Base ist. Löst man dieses Salz von Neuem in Wasser, so erhält man nach Zusatz einer gleichen schon vorhandenen Menge Kali beim Abdampfen von Neuem ein krystallisirbares Salz, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte der Basis ist.

Welches dieser beiden Salze soll man nun als neutrales Salz betrachten? Die Chemiker lassen sich bei dieser Wahl durch folgende Betrachtungen leiten: Wenn man sich bemüht, schwefligsaure Salze mit den verschiedenen Metalloxyden zu bilden, so erhält man mit den Metallen der ersten Klasse zwei Reihen von schwefligsauren Salzen, welche den beiden schwefligsauren Kalisalzen entsprechen, allein mit den Metallen der andern Klassen erhält man nur eine einzige Reihe von Salzen, nämlich solche, in denen der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Base ist, *diese schwefligsauren Salze sind es, welche von den meisten Metalloxyden gebildet und von den Chemikern nach Uebereinkommen als neutrale schwefelsaure Salze angesehen werden.* Das neutrale schwefligsaure Kali hat also die Formel:

$$KO.SO^2$$

und dasjenige schwefelsaure Salz, welches eine doppelte Menge schweflige Säure enthält, wird als saures Salz, als doppelt schwefligsaures Kali betrachtet, welchem die Formel zukommt:

$$KO.2SO^2.$$

§. **295.** Ein ähnlicher Umstand zeigt sich bei den kohlensauren Salzen. Sättigt man eine concentrirte Lösung von Kali mit Kohlensäure, so setzt sich im Verlauf der Zeit ein krystallisirtes Salz ab, dessen Säure viermal mehr Sauerstoff enthält als die Base. Löst man dieses Salz von Neuem im Wasser, so erhält man nach Zusatz einer dem vorhandenen Kali gleichen Menge derselben Basis beim Abdampfen der Flüssigkeit ein neues krystallisirtes kohlensaures Salz, in welchem die Säure nur die doppelte Menge Sauerstoff als die Basis enthält. Beide Salze reagiren übrigens auf die Reactionsfarben alkalisch. Lithion und Natron geben zwei ähnliche kohlensaure Salze; Baryt, Strontium, Kalk und Magnesia bilden kohlensaure Salze, welche man häufig schön krystallisirt im Innern unsrer Erdkruste findet. In allen diesen kohlensauren Salzen ist das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie 2 : 1. Diese kohlensauren Salze sind im Wasser unlöslich; sie lösen sich dagegen in Wasser, welches geringe Mengen Kohlensäure enthält; man kann letztere Lösung als eine Lösung von kohlensauren Salzen betrachten, in welcher der Sauerstoff der Kohlensäure viermal so groß ist, als der der Base, allein es ist bis jetzt noch nicht geglückt, sie krystallisirt zu erhalten. Die Flüssigkeit setzt beim Abdampfen jedesmal neue kohlensaure Salze ab, in welchen der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ist. Die Metalle der andern Klassen geben ebenfalls nur diese erste Reihe von kohlensauren Salzen.

Diese Betrachtung hat den größten Theil der Chemiker bestimmt, diejenigen kohlensauren Salze als neutral anzusehen, in welchen der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ist. Die Formel des neutralen kohlensauren Kalis ist also $KO.CO^2$ und das zweite Salz wird als doppeltkohlensaures Kali betrachtet, dessen Formel $KO.2CO^2$ ist.

Einige Chemiker betrachten jedoch noch gegenwärtig letzteres Salz als neutrales kohlensaures Kali, weil es sich mehr als das

erstere jener Neutralität nähert, welche sich auf die Reactionsfarben gründet. Sie schreiben seine Formel $KO.C^2O^4$; und das erstere Salz ist nach ihnen ein zweibasisches kohlensaures Salz oder halbkohlensaures Salz, dessen Formel sie $2KO.C^2O^4$ schreiben. Nach dieser Betrachtungsweise ist die Formel der Kohlensäure C^2O^4 und das Aequivalent-Gewicht derselben doppelt so groß, als wir es angenommen haben (§. 191).

§. **296**. Die Borsäure bildet mit dem Alkali zwei Salze, welche beide alkalische Reaction zeigen. Löst man Borsäure in einer Lösung von Natron, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, in welchem die Borsäure sechsmal mehr Sauerstoff enthält, als die Base. Schmilzt man dieses Salz in einem Platintiegel mit einer Menge Natron, welche eben so groß ist, als die schon vorhandene, so erhält man ein neues Salz, welches sich im Wasser löst und beim Verdampfen der Flüssigkeit krystallisirt. In letzterem Salze enthält die Borsäure nur dreimal mehr Sauerstoff als das Natron. Welches von beiden Salzen soll man für das neutrale halten? Die Schwierigkeit, darüber zu entscheiden, ist hier noch größer, als bei den schwefligsauren und kohlensauren Salzen, weil die borsauren Salze bis jetzt noch weniger genau durchforscht sind, als letztere Salze. Die Chemiker stimmen auch in der That hier nicht überein; denn einige betrachten ersteres Salz, von welchem wir gesprochen haben, als borsaures Natron und geben ihm die Formel $NaO.BO^6$; das zweite borsaure Salz wird alsdann ein zweibasisches Salz und man schreibt seine Formel $2NaO.BO^6$. Die andern betrachten im Gegentheil das zweite borsaure Salz als das neutrale und schreiben seine Formel $NaO.BO^3$; das erstere Salz wird alsdann ein doppelt borsaures Salz und erhält die Formel $NaO.2BO^3$.

§. **297**. Die Definition eines neutralen Salzes ist für gewisse selbst sehr energische Säuren, welche man vielbasische nennt, mit ganz besondern Schwierigkeiten verknüpft; vielbasische nämlich besitzen die Eigenschaft, nicht mit 1 Aequivalent, sondern mit mehreren Aequivalenten Base neutrale Salze zu bilden. Die Phosphorsäure ist geeignet, beispielsweise eine Idee von diesen Schwierigkeiten zu geben. Wir haben oben gesehen (§. 163), daß die Phosphorsäure

in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden kann. Die Phosphorsäure, welche man erhält, wenn man Phosphor in Salpetersäure löst, unterscheidet sich in ihren Eigenschaften beträchtlich von der Säure, wie man sie durch directe Verbrennungen in Phosphor darstellt; diese beiden Modificationen der Phosphorsäure erzeugen zwei Klassen von Salzen, die völlig von einander verschieden sind. Man kennt selbst eine dritte Modification der Phosphorsäure, welche eine dritte Reihe von phosphorsauren Salzen gibt, die von den ersteren beiden ebenfalls wesentlich verschieden ist; wir wollen hier nur diejenigen Salze betrachten, welche von Phosphorsäure gebildet werden, die man durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure erhält.

Wenn man in eine Auflösung von Natron überschüssige Phosphorsäure gießt und die Flüssigkeit durch Abdampfen entsprechend concentrirt, so erhält man ein krystallisirtes Salz, in welchem die Phosphorsäure fünfmal mehr Sauerstoff als das Natron besitzt. Löst man dieses Salz von Neuem in Wasser unter Zusatz einer der bereits vorhandenen gleichen Menge Natron auf, so erhält man durch Abdampfen ein neues krystallisirtes Salz, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base sich wie 5 : 2 verhält. Löst man endlich letzteres Salz in Wasser unter Zusatz eines Ueberschusses von Natron, so kann man durch Abdampfen ein drittes krystallisirtes phosphorsaures Natron erhalten, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis sich verhält wie 5 : 3.

Das erstere dieser beiden phosphorsauren Salze reagirt sauer auf Lackmustinctur, die andern beiden hingegen zeigen alkalische Reaction.

Dieselbe Modification der Phosphorsäure gibt also drei phosphorsaure Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung; wie kann man entscheiden, welches von ihnen als das neutrale Salz anzusehen ist? Der Chemiker wird durch eine Summe von Betrachtungen, welche wir hier entwickeln wollen, geleitet, anzunehmen, daß diese drei phosphorsauren Salze auf ein und dieselbe Weise zusammengesetzt sind. Er betrachtet sie alle drei aus 1 Aequiv. Phosphorsäure und 3 Aequiv. Base bestehend. In dem dritten phosphorsauren Natron sind alle 3 Aequiv. Base aus 3 Aequiv. Natron gebildet;

in dem zweiten phosphorsauren Natron befinden sich 2 Aequiv. Natron und 1 Aequiv. basisches Wasser; in dem ersten phosphorsauren Natron endlich werden die 3 Aequiv. Base durch 1 Aequiv. Natron und 2 Aequiv. basisches Wasser gebildet. Obgleich also eins dieser Salze sauer reagirt, während die beiden andern alkalisch sind, so nimmt man doch an, daß alle drei dieselbe Constitution haben, d. h. nach den nämlichen Gesetzen gebildet sind; und wenn man das eine dieser phosphorsauren Salze als ein neutrales betrachtet, so muß man auch die andern beiden für neutrale halten.

§. 298. Die Ansicht, nach welcher das Wasser die Rolle einer Basis in Salzen spielen kann, hat viel dazu beigetragen, daß die Chemiker ihre früheren Eintheilungsprinzipien der Salze modificirt haben. Die meisten sauren Salze können als neutrale Salze angesehen werden, indem man den Ueberschuß an Säure mit basischem Wasser verbunden glaubt, so enthält z. B. das krystallisirte doppeltschwefelsaure Kali 1 Aequiv. Wasser, welches es, ohne sich zu zersetzen, durch die Wärme allein nicht abgibt. Man kann also dieses Salz mit Recht durch die Vereinigung zweier neutraler schwefelsaurer Salze, nämlich schwefelsauren Kalis und schwefelsauren Wassers entstanden denken und seine Formel $KO.SO^3 + HO.SO^3$ schreiben. Diese Betrachtungsweise läßt sich auf den größten Theil der andern sauren Salze ausdehnen. Durch Verallgemeinerung dieser Betrachtung wird man dahin geführt, für ein und dieselbe Säure nur eine einzige Reihe von Salzen anzunehmen, welche ein und demselben Bildungsgesetze angehören und sich nur durch die Natur der Basen unterscheiden, die mit der Säure verbunden sind.

§. 299. Wenn man eine Sauerstoffbase mit einer Wasserstoffsäure zusammenbringt, so findet nicht eine einfache Verbindung beider Körper, sondern eine wechselseitige Zersetzung statt. Der Wasserstoff der Wasserstoffsäure vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Base, um Wasser zu bilden und das elektropositive Element der Base, das Metall, verbindet sich mit dem elektronegativen Element der Wasserstoffsäure, um eine andere binäre Verbindung zu bilden, welche in ihrer Zusammensetzung der angewendeten Sauerstoffbase

entspricht. So hat man mit Kali und Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Chlorkalium:

$$KO + HCl = HO + KCl.$$

Mit dem Eisenoxyd und der Chlorwasserstoffsäure hat man Wasser und Eisensesquichlorid:

$$Fe^2O^3 + 3HCl = 3HO + Fe^2Cl^3.$$

Die Sättigung der Wasserstoffsäure durch die Base in Bezug auf Reactionsfarben geschieht häufig eben so vollständig, als die einer starken Sauerstoffsäure durch ein und dieselbe Base. So kann z. B. eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure, welche Lackmustinctur stark röthet, in Bezug auf Lackmus vollständig durch Zusatz einer entsprechenden Menge Kali neutralisirt werden und wenn man hierauf die Flüssigkeit abdampft, so erhält man blos Wasser und Chlorkalium.

§. 300. Die binären Verbindungen der Metalle (Haloide) mit denjenigen Metalloiden, welche fähig sind, Wasserstoffsäuren mit dem Sauerstoff zu bilden, zeigen den Salzen analoge physikalische Eigenschaften; in einer großen Zahl von chemischen Reactionen verhalten sie sich in Gegenwart von Wasser wie einfache Verbindungen von Oxydbasen und Wasserstoffsäure. So bildet sich, wenn man Chlorkalium mit wäßriger Schwefelsäure behandelt, schwefelsaures Kali unter Entbindung von Chlorwasserstoffsäure. Die Reaction ist also derjenigen völlig gleich, welche stattgefunden haben würde, wenn Schwefelsäure ein Salz zersetzt hätte, welches durch directe Vereinigung einer Wasserstoffsäure mit einer Sauerstoffsäure gebildet ist und würde einfach letztere Säure verdrängt haben, um sich mit der Base zu verbinden. In der Wirklichkeit ist jedoch die Zersetzung viel complicirter; das Wasser, welches mit der Schwefelsäure vereinigt war, wird zersetzt, sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Metalle der binären Verbindung (Haloid), der Wasserstoff vereinigt sich mit dem elektronegativen Elemente derselben und die gebildete Sauerstoffbase endlich verbindet sich mit der Sauerstoffsäure:

$$KCl + SO^3.HO = KO.SO^3 + HCl.$$

Wegen der großen Aehnlichkeit, welche zwischen dieser Klasse der binären Verbindungen und der sogenannten eigentlichen Salze

sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in einer großen Zahl chemischer Reactionen stattfindet, betrachten viele Chemiker diese Verbindungen als eine besondere Art von Salzen, welchen sie den Namen Haloidsalze beigelegt haben, während sie diejenigen Körper, seien sie einfache oder zusammengesetzte, welche mit dem Wasserstoff sogenannte Wasserstoffsäuren bilden, Halogene nennen. Wir wollen diese Betrachtungsweise nicht adoptiren; sie ist unverträglich mit der Definition, welche wir von dem Worte Salz gegeben haben, eine Definition, welche wir mit aller Schärfe festhalten zu müssen glauben. Es zeigen übrigens die binären Verbindungen (Haloide), mit denen wir uns zunächst beschäftigen werden, nur Analogie mit den Salzen, wenn sie im Wasser löslich sind und in diesem gelöst chemischen Zersetzungen unterworfen werden.

§. **301.** Die Salze sind fast alle bei gewöhnlicher Temperatur fest. Diejenigen Salze, welche aus einer farblosen Säure mit einer farblosen Base bestehen, sind selbst farblos. Die Salze, welche eine gefärbte Base mit den verschiedenen farblosen Säuren bilden, sind im Gegentheil gefärbt und sie zeigen beinahe dieselbe Farbe, wenn sie aus Wasser krystallisirt werden; die Salze, welche von farblosen Basen mit einer gefärbten Säure gebildet werden, nähern sich im Allgemeinen der Farbe der freien Säure.

Der Geschmack der löslichen Salze hängt in den meisten Fällen von der Base ab; so haben die Natronsalze einen entschieden salzigen Geschmack, analog dem des gewöhnlichen Küchensalzes; die Salze des Kalis haben einen salzigen, etwas bittern Geschmack; die Salze der Magnesia haben einen widerlich bittern Salzgeschmack, die Salze der Thonerde schmecken süßlich zusammenziehend u. s. w. Sehr häufig kommt der Fall vor, daß die Natur der Säuren wesentlichen Einfluß auf den Geschmack des Salzes ausübt, wie bei den Salzen der schwefligen Säure, der Metallsäuren, der Sulphosäure u. s. w.

§. **302.** Viele Salze können sowohl im wasserfreien Zustande als auch in Verbindung mit einer gewissen Menge Wasser erhalten werden. Eine große Zahl von löslichen Salzen halten, wenn sie sich aus ihren Auflösungen ausscheiden, Wasser in ihren Verbindungen zurück; dieses Wasser nennt man Krystallwasser. Die Menge des

Krystallwassers, welche ein Salz aufnimmt, wenn es bei ein und derselben Temperatur aus identischen Lösungen krystallisirt, ist immer dieselbe; sie zeigt ein einfaches Aequivalentverhältniß zu den Aequivalenten der Säure und der Base, welche ein Salz constituiren. Es folgt also das Krystallwasser dem Gesetz der Verbindung nach festen Verhältnissen, welches uns in allen andern chemischen Verbindungen begegnet.

§. 303. Ein und dasselbe Salz verbindet sich häufig mit sehr verschiedenen Mengen Wasser, wenn es sich aus ein und derselben Lösung absetzt je nach der Temperatur, in welcher dieses Ausscheiden stattfindet. So nimmt z. B. schwefelsaures Natron 10 Aequivalent Wasser auf, wenn es bei einer Temperatur unter 33° aus wäßriger Lösung krystallisirt; während es sich im wasserfreien Zustande ausscheidet, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 33° übersteigt. Das schwefelsaure Manganoxydul, welches in einer Temperatur unter + 6° krystallisirt ist nach der Formel $MnO.SO^3 + 7HO$ zusammengesetzt. Dasselbe Salz hat, wenn es zwischen + 6 und zwischen + 20° krystallisirt die Formel $MnO.SO^3 + 6HO$, wenn es endlich zwischen + 20 und + 30° krystallisirt, so nimmt es nur 4 Aequivalent Wasser auf und seine Formel ist alsdann: $MnO.SO^3 + 4HO$. In diesen verschiedenen Hydratzuständen zeigen die Krystalle des schwefelsauren Manganoxyduls sehr verschiedene nicht mit einander vereinbare Krystallformen, woraus hervorgeht, daß das Krystallisationswasser eben so großen Einfluß auf die Krystallform ausübt, als die andern Elemente des Salzes. Das schwefelsaure Manganoxydul von der Formel: $MnO.SO^3 + 7HO$ verliert in einer Temperatur + 10° sofort seine Durchscheinenheit; es verliert seine Gestalt durch Effloresciren und zerfällt in Staub. Nach Verlauf einiger Zeit enthält diese Staubmasse nur noch 6 Aequivalent Wasser. Das Salz hatte also im festem Zustande die Zusammensetzung angenommen, welche ihm bei der Temperatur zukommt und mit der es sich abgesetzt haben würde, wenn man es in einer Temperatur von 10° hätte krystallisiren lassen. Ebenso zerfällt das schwefelsaure Manganoxydul von der Formel $MnO.SO^3 + 6HO$, wenn man es einige Zeit einer Temperatur von + 30° aussetzt unter

Ausscheidung von 2 Aequivalent Wasser und nimmt die Zusammensetzung $MnO.SO^3 + 4HO$ an. Wenn man letzteres Salz in einer Temperatur von etwa 100° erhitzt, so verliert es noch 3 Aequivalent Wasser, allein das letzte Aequivalent hält es ziemlich fest zurück und man kann es ihm nur dadurch entziehen, daß man das Salz bei einer Temperatur über 250° aussetzt. Ein und dasselbe schwefelsaure Manganoxydul ist also bereits in folgenden fünf verschiedenen Hydratzuständen bekannt geworden:

$MnO + SO^3$ . . . . . wasserfrei aus krystallisirtem Salze bei 300°
$MnO + SO^3HO$ aus krystallisirtem Salz bei 120°
$MnO + SO^3 4HO$ krystallisirt zwischen + 20° und + 30°
$MnO + SO^3 6HO$ „ „ + 6° und + 20°
$MnO + SO^3 7HO$ „ unter + 6°

§. **304.** Die Salze können also nach und nach ihr Krystallwasser verlieren, wenn man sie successiv höheren Temperaturen aussetzt. Man kommt natürlich auf den Gedanken, daß das Wasser, welches sich in niedrigster Temperatur ausscheidet, durch eine schwächere Verwandtschaft in der Verbindung zurückgehalten wird, als zurückbleibt. Man sieht hieraus, daß es von großem Interesse ist, mit Sorgfalt diese allmäligen Entwässerungen der verschiedenen Salze zu studiren, um jedem Aequivalent Wasser die Rolle zuzutheilen, welche ihm wirklich gehört. Noch mehr! ein Salz mit Krystallwasser kann nicht immer sein Wasser verlieren, ohne seine Zusammensetzung und die Totalität mit seinen chemischen Eigenschaften vollständig zu verändern. So hat z. B. das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches bei niedriger Temperatur krystallisirt, die Formel: $2NaO.PO^5 + 27HO$. Dieses Salz efflorescirt an der Luft und verliert dabei einen Theil seines Wassers. Läßt man es bei ungefähr 30° krystallisiren, so krystallisirt es mit weniger Wasser; diese Krystalle, welche nicht an der Luft effloresciren, haben die Formel: $2NaO.PO^5 + 17HO$. Erhitzt man das Salz bei einer Temperatur von ungefähr 150°, so erhält man ein phosphorsaures Salz von der Formel: $2NaO.PO^5 + HO$, welches nur 1 Aequivalent Wasser enthält. Löst man jedoch diese verschiedenen gewässerten Salze wieder in Wasser auf und läßt man sie von Neuem in niedriger Temperatur krystallisiren so scheidet

wiederum das ursprüngliche Salz von der Formel: $2NaO.PO + 27HO$ aus. Die allmäligen Entwässerungen, welchen man das Salz aussetzt, haben es nicht hinreichend verändert, daß es nicht von Neuem mit Wasser in Berührung gebracht, seine ursprüngliche Constitution annehmen könne. Erhitzt man jedoch das phosphorsaure Natron bis zum dunkeln Rothglühen, so verliert es sein letztes Aequivalent Wasser und sein Charakter erscheint alsdann vollständig verändert; denn man erhält, wenn man es in Wasser auflöst und krystallisiren läßt, nicht wieder auf die gewöhnliche Weise gewässerte phosphorsaure Salze, vielmehr solche, welche von ersteren vollständig durch ihre Form und ihre chemischen Eigenschaften verschieden sind. Das letzte Aequivalent Wasser spielt also mit diesem Salze eine viel wichtigere Rolle als die übrigen Aequivalente, weil man es nicht austreiben kann, ohne vollständig die Natur des Salzes zu verändern. Wir müssen also sagen, daß dieses Aequivalent in die Zusammensetzung des Salzes gehört, während die andern Aequivalente nichts weiter als Krystallisationswasser sind.

§. **305.** Sehr viele Salze verlieren einen Theil ihres Krystallisationswassers, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aussetzt und diese Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Sie verlieren dasselbe am leichtesten, wenn die Luft vollkommen trocken ist. Man kann häufig die Entwässerung eines Salzes sehr weit führen, wenn man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe auf oder neben eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure setzt. Will man genau die Menge Wasser bestimmen, welche das Salz unter diesen Umständen verliert, so wägt man eine bestimmte Menge des gepulverten Salzes in einem Schälchen ab und setzt letzteres unter den Recipienten einer Luftpumpe über eine größere Schale, welche concentrirte Schwefelsäure enthält. Hat man die Substanz etwa 24 Stunden im luftleeren Raume gelassen, so wiegt man sie von Neuem. Die Gewichtsdifferenz gibt die Menge des ausgeschiedenen Wassers an. Man bringt sie unter die Luftpumpe zurück und wägt nach 12 Stunden von Neuem. Hat sie nicht einen neuen Gewichtsverlust erlitten, so kann man sicher sein, daß schon während der ersten Zeit seines Aufenthalts unter der Luftpumpe das Salz alles

Wasser verloren hat, welches es unter diesen Umständen verlieren konnte. Hat aber im Gegentheil eine Gewichtsverminderung stattgefunden, so muß man das Schälchen zum dritten Male unter die Luftpumpe bringen und die Operation so lange wiederholen, bis man bei zwei aufeinander folgenden Wägungen keine Gewichtsveränderung mehr bemerkt.

§. **306**. Die Salze, welche viel Krystallisationswasser enthalten, schmelzen häufig wenn man sie erhitzt; man sagt in diesem Falle das Salz kommt in wäßrigen Fluß. Die geschmolzene Masse kann als eine Auflösung von wasserfreiem Salz in dem Krystallwasser desselben Salzes angesehen werden. Fährt man fort zu erhitzen, so entweicht das Krystallwasser nach und nach; die Substanz trocknet ab und kann für sich selbst schmelzen, wenn man die Temperatur hinlänglich erhöht und das Salz diese Temperatur erträgt, ohne daß es sich in derselben zersetzt. Man sagt alsdann das wasserfreie Salz erleidet feurigen Fluß.

§. **307**. Gewisse wasserfreie Salze lassen kleine Detonationen hören (Knistern), wenn man ihre Krystalle auf glühende Kohlen wirft. Unser Kochsalz verhält sich so. Man sagt alsdann, das Salz decrepitirt über dem Feuer. Dieses Decrepitiren der Krystalle rührt häufig von einer geringen Menge Wasser her, die zwischen den einzelnen Krystallblättchen eingeschlossen ist; dieses Wasser verwandelt sich unter dem Einflusse der Wärme schnell in Dampf und verursacht eine Reihe kleiner Explosionen. Bisweilen liegt auch der Grund dieses Decrepitirens in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Salzes, wodurch in jedem Krystalle eine große Menge kleiner Sprünge unter Geräusch entsteht.

Wirkung der Elektricität.

§. **308**. Die galvanische Säule zersetzt die Salze leicht, vorzüglich wenn dieselben in Wasser gelöst sind. Wenn die Wirkung der Säule stark ist, so kann die Zersetzung sehr verwickelt werden und selbst eine Trennung der einfachen Elemente hervorrufen. Ist jedoch die Säule schwach, so trennt sich die Säure von der Base und begibt sich an den positiven Pol, während die Base an den elektronegativen tritt. Diese Zersetzung wird sehr deutlich, wenn man den Versuch in folgender Weise anstellt: man gießt die Lösung eines

neutralen Salzes z. B. neutrales schwefelsaures Kali in eine gekrümmte Röhre *a b c* (Fig. 114); man färbt die Auflösung mit etwas Veilchensyrup, wodurch sie eine violette Färbung erhält. Der



Fig. 114.

Farbestoff dieses Syrups wird durch Säuren geröthet und durch Alkalien grün gefärbt. Man taucht beide Pole der Säule, welche in Platindrähte endigen, in die beiden Oeffnungen der U-förmig gebogenen Röhre. Die Flüssigkeit wird an dem Schenkel *a b*, in welchen der positive Pol hineintaucht, roth gefärbt, während sie im entgegengesetzten Schenkel *b c*, in welchen der negative Pol taucht, sich grün färbt. Nach Verlauf einiger Zeit ist diese Trennung sehr deutlich und bestimmt und sie schreitet so lange vorwärts, als man die Säule wirken läßt. Entfernt man jedoch die Drähte, so vermengen sich die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln nach und nach, das neutrale schwefelsaure Kali bildet sich wieder und der Farbestoff nimmt seine ursprüngliche violette Farbe wieder an. Es ist klar, daß man sofort dasselbe bewirkt, wenn man die Röhre in der Weise bewegt, daß die Flüssigkeiten beider Schenkel sich schnell vermischen.

Löslichkeit der Salze.

§. 309. Die Kenntnißnahme der Löslichkeit der Salze in den verschiedenen Flüssigkeiten ist eine der wichtigsten Aufgaben in der Chemie. Man gründet nämlich auf die verschiedene Löslichkeit die Methoden, nach welchen man die Salze von einander trennt, wenn sie mit einander gemischt sind. Ebenso beruhen die Methoden der Darstellung vieler Körper häufig auf den Unterschied der Löslichkeit. Das Wasser ist das wichtigste und allgemeinste Auflösungsmittel der Salze; es lösen sich darin eine große Zahl und zwar nicht selten in beträchtlicher Masse darin auf. Einige Salze lösen sich ebenfalls in Alkohol und in Holzgeist auf; im Allgemeinen sind es solche, welche im Wasser leicht löslich sind.

Die Auflöslichkeit der Salze in den Flüssigkeiten variirt je nach der Temperatur und man muß dieselbe für verschiedene Grade der Thermometerscala bestimmen, von den niedrigsten Temperaturen an bis zu derjenigen Temperatur, bei welcher die gesättigte Lösung

unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre ins Kochen kommt. Die Löslichkeit der Salze vermehrt sich im Allgemeinen mit der Temperatur; wir werden jedoch in der Folge mehrere Ausnahmen von dieser Regel antreffen.

§. **310.** Um eine gesättigte Lösung irgend eines Salzes bei einer bestimmten Temperatur zu erhalten, kann man zwei verschiedene Methoden einschlagen. Man gießt das Auflösungsmittel auf einen großen Ueberschuß des Salzes, so daß dessen Bruchstücke aus der Flüssigkeit hervorragen und erhält das Ganze einige Stunden auf der Temperatur, für welche man die Löslichkeit bestimmen will. Die abgegossene Flüssigkeit enthält alsdann ganze Mengen Salz, welches sie bei dieser Temperatur in Berührung mit dem krystallisirten Salze aufzulösen im Stande ist; man sagt dann sie sei *gesättigt*.

Man kann auch nach der zweiten Methode die Auflösung eines Salzes in höherer Temperatur darstellen, als diejenige ist, bei der man die Löslichkeit bestimmen will; alsdann läßt man die Flüssigkeit langsam erkalten, bis sie diejenige Temperatur erreicht hat, in welcher man sie alsdann $^1/_4$ Stunde lang erhält. Ein Theil des Salzes scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit aus und es bleibt nur der Theil in Lösung, welchen die Flüssigkeit bei der gewünschten Temperatur auflösen kann.

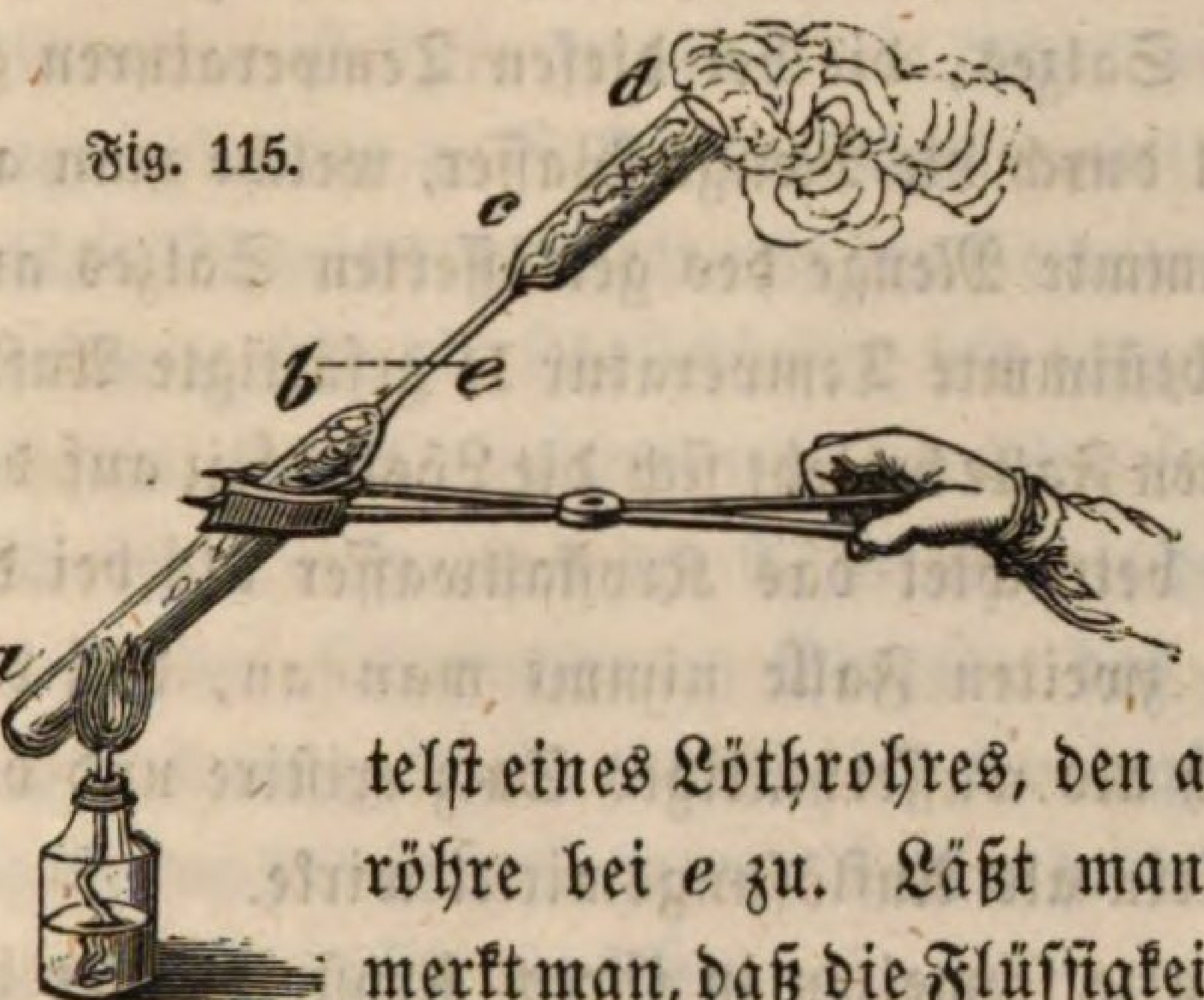
Die Erfahrung hat gezeigt, daß man für ein und dasselbe Salz ein und denselben Löslichkeits-Coefficienten erhält; mag man die eine oder die andere Methode befolgen. Stellt man den Versuch jedoch nach letzterer an, so darf man einige Vorsichtsmaßregeln nicht unterlassen. Man hat nämlich bemerkt, daß eine Flüssigkeit, wenn sie sich nicht mit Krystallen des Salzes, welches sie enthält, in Berührung befindet eine viel beträchtlichere Menge dieses Salzes zurückhalten kann, als diejenige ist, welche ihrer normalen Löslichkeit für diese Temperatur entspricht. Die gesättigten Lösungen dieser Salze, welche in der Wärme mehr als in der Kälte löslich sind, können häufig mehrere Grade abkühlen, ohne Krystalle auszuscheiden. Läßt man aber einen kleinen Krystall des Salzes, mit welchem sie gesättigt sind, hineinfallen, so krystallisirt der Ueberschuß des Salzes sofort; und nach Verlauf einiger Augenblicke enthält die Flüssigkeit nicht mehr,

als die normale Menge des Salzes, welche sich in dieser Temperatur löst. Diese normale Löslichkeiten bemerkt man also niemals, wenn man die Flüssigkeiten mit einem Ueberschuß des Salzes in Berührung läßt. Eine lebhafte Bewegung der übersättigten Flüssigkeit oder das Hineinbringen eines fremdartigen Körpers, zumal, wenn derselbe eine rauhe Oberfläche zeigt, verursacht häufig die Ausscheidung des überschüssig gelösten Salzes. Diese Erscheinung ist derjenigen analog, welche wir bei dem Gefrieren der Flüssigkeiten betrachteten und man kann sie derselben Ursache zuschreiben, nämlich einer gewissen Schwierigkeit, mit der sich die Salzmolecule in der Flüssigkeit bewegen und für die krystallinische Aneinanderlagerung die entsprechende Stellung einnehmen. Deshalb kann auch das Wasser mehrere Grad unter seinen gewöhnlichen Gefrierpunkt abgekühlt werden, ohne in den festen Zustand überzugehen, wenn das Gefäß, in welchem dasselbe enthalten ist, sich im Zustande möglichst vollkommener Ruhe befindet; wirft man jedoch ein Stückchen Eis in die Flüssigkeit, oder taucht man die Spitze eines Eisendrahts hinein, so findet das Gefrieren augenblicklich statt.

§. 311. Das schwefelsaure Natron zeigt ein sehr merkwürdiges Beispiel von dieser merkwürdigen Trägheit der Salzmolecule in ihren Lösungen. Die Löslichkeit dieses Salzes vermehrt sich äußerst schnell mit der Temperatur von 1 bis 33°. Ueber 33° vermindert sie sich im Gegentheil mit dem Steigen der Temperatur; allein viel langsamer, als sie zwischen der Temperatur von 1 bis 33° zunahm und bei ihrem Kochpunkt, enthält die Flüssigkeit eine viel größere Menge Salz als bei gewöhnlicher Temperatur. Gießt man eine dünne Schicht Oel oder Terpentinöl auf eine heiße und gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali, so erhält man, bei langsamem Abkühlen der Flüssigkeit an einem Orte, an welchem sie nicht bewegt wird, keine Krystalle, selbst dann nicht, wenn die Flüssigkeit auf eine Temperatur gesunken ist, bei welcher blos die Hälfte des ursprünglich aufgelösten Salzes eigentlich in der Flüssigkeit, nach seiner normalen Löslichkeit, aufgelöst bleiben könnte. Senkt man jedoch durch die Oelschicht eine Glasspitze bis zur Salzlösung, so beginnt die Krystallisation augenblicklich.

Man kann mit demselben Salze einen noch viel auffälligeren Versuch anstellen. Man gießt eine heißgesättigte Auflösung dieses Salzes in eine nach Fig. 115 gestaltete Glasröhre, daß deren Raum *a b* ungefähr zu $^7/_8$ angefüllt wird. Um die Luft aus der Flüssigkeit zu verdrängen, wird dieselbe einige Minuten im Kochen erhalten; alsdann schmilzt man, während des schwachen Kochens, mittelst eines Löthrohres, den ausgezogenen Theil der Glasröhre bei *e* zu. Läßt man die Röhre erkalten, so bemerkt man, daß die Flüssigkeit, ohne zu krystallisiren, unter 0° abgekühlt werden kann, und doch enthält sie in diesem Falle zehn Mal mehr Salz aufgelöst, als sie in Folge ihres normalen Auflösungsvermögens enthalten sollte. Man kann die Röhre heftig schütteln, ohne daß eine Krystallisation stattfindet; bricht man jedoch die ausgezogene Spitze rasch ab, so krystallisirt das Salz augenblicklich und die Flüssigkeit gesteht zu einer festen Masse. Die Glasröhre erwärmt sich zugleich in dem Maße, daß man es mit der Hand fühlen kann. Diese Wärmeentwickelung rührt von der Wärme her, welche die Körper abgeben, wenn sie aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen. Das aufgelöste, schwefelsaure Natron war flüssig; es wurde durch Krystallisation fest und hat also Wärme entwickelt. Ein ähnliches Freiwerden von Wärme findet allemal statt, wenn ein Salz aus seiner Auflösung krystallisirt; allein diese Wärmeentwickelung ist nur bemerkbar, wenn die Krystallisation plötzlich und in größeren Massen erfolgt. Findet die Krystallisation nur langsam statt, wenn z. B. die Abkühlung der Flüssigkeit nur allmälig erfolgt, so verzögert die beim Erstarren des Salzes freiwerdende Wärme nur die Schnelligkeit der Abkühlung. Erfolgt die Krystallisation durch freiwilliges Verdampfen, so geht sie noch langsamer vor sich; die Verdampfung entzieht der Flüssigkeit Wärme und diejenige Wärme, welche durch das Krystallisiren des Salzes frei wird, kann nur durch sehr empfindliche Versuche nachgewiesen werden.

Fig. 115.



§. 312. Die Löslichkeit eines Krystallwasser enthaltenden Salzes, dessen Menge bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist, kann auf zweierlei Weise bestimmt werden: einmal durch die Menge Wasser, welche eine Auflösung des Salzes, die bei diesen Temperaturen gesättigt ist; das andere Mal durch die Menge Wasser, welche man anwenden muß, um eine bestimmte Menge des gewässerten Salzes aufzulösen und eine für eine bestimmte Temperatur D gesättigte Auflösung zu erhalten. Im ersteren Falle bezieht sich die Löslichkeit auf das wasserfreie Salz und man betrachtet das Krystallwasser als bei der Auflösung mitwirkend; im zweiten Falle nimmt man an, daß das Salz in der Auflösung noch als wasserhaltiges Salz existire und daß das hinzugesetzte Wasser allein als Auflösungsmittel wirke.

Mehrere gewässerte Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser bei höherer oder niederer Temperatur; sie erleiden alsdann die sogenannte wäßrige Schmelzung. Bei einer Temperatur, welche diese Schmelzung bedingt, löst sich ein bestimmtes Gewicht des wasserfreien Salzes, während für das krystallisirte Salz die Löslichkeit bei dieser Temperatur unbegrenzt ist; ein Gramm Wasser löst nämlich bei dieser Temperatur eine unbegrenzte Menge des krystallisirten Salzes, weil bei dieser Temperatur das Salz sich in seinem eigenen Krystallwasser löst.

§. 313. Gesetzt, wir hätten die Löslichkeit ein und desselben Salzes in Wasser für alle Temperaturen bestimmt, von der niedrigsten an bis zu derjenigen, bei welcher die gesättigte Lösung unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre kocht, so könnte man die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Temperatur graphisch durch Curven darstellen, indem man die Temperatur auf der Abscissenlinie zählt und auf die entsprechenden Ordinaten Längen aufträgt, welche den Mengen des in ein und derselben Gewichtsquantität aufgelösten Salzes entspricht. Diese Curve könnte mit hinlänglicher Genauigkeit construirt werden, wenn man nur eine gewisse Zahl (8 — 10) directer Bestimmungen der Löslichkeit hätte, welche auf der Thermometerscala bestimmten Abständen entsprechen, und man könnte alsdann aus dieser Curve die Löslichkeiten aller dazwischen liegenden Temperaturen erkennen.

§. 314. Die Löslichkeit einer ziemlich beträchtlichen Zahl von Salzen vermehrt sich beinahe proportional mit der Temperatur, so daß diese Löslichkeitscurve kaum etwas von der geraden Linie abweicht. Bisweilen ist diese gerade Linie etwas nach der Abscissenlinie hingeneigt, wie dies z. B. für das Chlornatrium der Fall ist, dessen Löslichkeit sich nicht merklich mit der Temperatur vermehrt. Die geraden Linien, welche die Löslichkeiten des schwefelsauren Kalis, des Chlorkaliums, des Chlorbaryums, der schwefelsauren Magnesia andeuten, sind etwas mehr nach der Abscissenlinie hingeneigt. Die Löslichkeitscurven des salpetersauren Baryts, des chlorsauren Kalis und des salpetersauren Kalis richten ihre Convexität gegen die Abscissenaxe; die Curve des salpetersauren Kali erhebt sich sehr schnell im Verhältniß als Abscissen wachsen.

Die Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natrons zeigt eine sehr merkwürdige Form. Diese Curve erhebt sich sehr rasch zwischen 0 und 33°, sie hat bei 33° ihren Culminationspunkt; wenn sie diesen verläßt, so sinkt sie gegen die Abscissenaxe ein und wendet dieser Axe immer ihre Convexität zu. Diesen eigenthümlichen Punkt, welchen die Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natrons für die Abscisse von 33° darbietet, entspricht einer merkwürdigen Veränderung, welche bei dieser Temperatur in der Constitution dieses Salzes vorgeht. Läßt man nämlich schwefelsaures Natron durch Abdampfen einer Flüssigkeit krystallisiren, deren Temperatur man unter 33° erhält, so krystallisirt stets das Salz in gewässertem Zustande von der Formel $NaO.SO^3 + 10HO$ heraus; läßt man aber dieselbe Lösung in einer Temperatur über 33° krystallisiren, so scheidet sich immer das Salz im wasserfreien Zustande $NaO.SO^3$ aus. Es fällt also die Richtungsänderung, welche wir bei der Löslichkeitscurve für die Abscisse von 33° bemerkt haben, mit einer Veränderung zusammen, die das Salz bei dieser Temperatur in seiner Constitution erleidet. Der erste Abschnitt der Curve, welcher zwischen den Abscissen von 0 bis 33 liegt, bezieht sich auf das wasserhaltige, krystallisirte Salz von der Formel $NaO.SO^3 + 10HO$; der zweite Abschnitt zwischen 33 und der Temperatur, welche den Siedepunkt der gesättigten Flüssigkeit entspricht, bezieht

sich auf ein anderes Salz, nämlich auf wasserfreies, schwefelsaures Natron $NaO.SO^3$.

§. 315. Wir müssen jedoch bemerken, daß Alles, was wir bis jetzt von der Löslichkeit der Salze besprochen haben, sich nur auf ihre Lösungen in reinem Wasser bezieht und daß ihre Löslichkeit in einem Wasser, welches schon andere Salze enthält, sehr verschieden sein kann. So kann z. B. eine Auflösung von salpetersaurem Kali, welche in Bezug auf eine bestimmte Temperatur als gesättigt erscheint, bei eben dieser Temperatur nicht eine neue Menge salpetersauren Kalis auflösen; allein sie löst in derselben eine beträchtliche Menge wiederum auf, wenn man zuvor eine gewisse Menge Chlornatrium in ihr auflöst, so daß die Löslichkeit des salpetersauren Kalis in einer Lösung von Chlornatrium größer ist als in reinem Wasser. Die Löslichkeit des salpetersauren Kalis ist im Gegentheil in einer Lösung von Chlorkalium viel geringer als in reinem Wasser. Letzteres Salz schlägt, wenn man es in einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali auflöst, eine beträchtliche Menge von diesem salpetersauren Salze in kleinen Krystallen nieder. Die Beobachtung hat gezeigt, daß wenn zwei verschiedene Salze, verschieden in Bezug auf Base und auf Säure, so daß eine doppelte Zersetzung stattfinden kann, die Gegenwart des einen dieser Salze die Löslichkeit des anderen begünstigen kann. So begünstigt z. B. die Gegenwart von Chlornatrium die Löslichkeit des salpetersauren Kalis, weil sich salpetersaures Natron und Chlorkalium bildet, welche wenigstens in Temperaturen über 25° leichter löslich sind, als salpetersaures Kali und Chlornatrium. Wenn im Gegentheil beide Salze entweder dieselbe Base oder dieselbe Säure besitzen, so kann nicht mehr eine doppelte Zersetzung zwischen ihnen stattfinden, und die Gegenwart des einen Salzes in der Lösung vermindert immer die Löslichkeit des andern. Deshalb löst eine Auflösung von Chlorkalium weniger salpetersaures Kali als reines Wasser. Man muß jedoch den Fall ausnehmen, in welchem sich beide Salze zu einem Doppelsalze vereinigen, welches eine eigenthümliche Löslichkeit besitzt.

§. 316. Die Salzlösungen haben viel höher gelegene Kochpunkte als das reine Wasser; die Verschiedenheit ist für ein und das-

selbe Salz um so größer, je mehr die Flüssigkeit davon enthält. Der Siedepunkt einer Salzlösung wird dadurch bestimmt, daß man die Quecksilberkugel des Thermometers in die kochende Flüssigkeit hineintaucht. Wollte man die Thermometerkugel nur in die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit bringen, und zwar in einem etwas beträchtlicheren Abstande von der Flüssigkeit, so würde das Thermometer die Temperatur anzeigen, bei welchem die reine Flüssigkeit unter demselben Drucke siedet.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einer Anzahl gesättigter Salzlösungen.

Namen der Salze.	Die Salzmenge auf 100 Theile Wasser.	Siedepunkt.
Chlorsaures Kali	61,5	104,2
Chlorbaryum	60,1	104,4
Kohlensaures Natron	48,5	104,6
Chlorkalium	49,4	108,3
Chlornatrium	41,2	108,4
Chlorammonium	88,9	114,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Chlorstrontium	117,5	117,8
Salpetersaures Natron	224,8	121,0
Kohlensaures Kali	205,0	135,0
Salpetersaurer Kalk	362,0	151,0
Chlorcalcium	325,0	179,5.

§. **317.** Wenn Salze oder die Körper im Allgemeinen sich im Wasser lösen, so erfolgt bald eine Temperaturerhöhung in der Flüssigkeit, bald eine Erniedrigung. Ein Körper, welcher bei niedriger Temperatur aus einer wäßrigen Lösung krystallisirt und folglich die ganze Wassermenge enthält, welche er bei dieser Temperatur aufnehmen kann, erzeugt Kälte, wenn man ihn in derselben oder in einer höheren Temperatur im Wasser wieder auflöst. Diese Kälteentwickelung rührt von einer Wärmeabsorption her, die durch das Zerfallen des Salzes erzeugt wird, welches, indem es sich auflöst aus dem festen Zustand in den flüssigen übergeht. Man kann diese Wärme als eine Art latenter Schmelzwärme des Salzes ansehen; allein sie ist vielleicht sehr verschieden von der eigentlich sogenannten

latenden Schmelzwärme, d. h. von derjenigen Wärme, welche ein Körper absorbirt, wenn er die feurige Schmelzung erleidet. Wir wollen erstere mit dem Namen „latente Auflösungswärme des Salzes“ bezeichnen.

Das schwefelsaure Natron, welches in niedriger Temperatur krystallisirt und nach der Formel: $NaO.SO^3 + 10HO$, zusammengesetzt ist, erzeugt Kälte, wenn es sich in Wasser auflöst; dasselbe ist mit dem krystallisirten Chlorcalcium $CaCl + 6HO$ der Fall. Diejenigen Salze, welche in der Kälte ohne Krystallisationswasser krystallisiren, wie das Chlorkalium und Chlornatrium, erzeugen ebenfalls eine Temperaturerniedrigung, wenn sie sich in Wasser auflösen.

Die Wärmemenge, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper beim Auflösen im Wasser absorbiren, ist häufig sehr verschieden, selbst wenn diese Körper eine große Analogie in der Totalität ihrer Eigenschaften zeigen. So erzeugen z. B. 50 Gramm Kochsalz beim Auflösen in 200 Cubikcentimeter Wasser eine Temperaturerniedrigung von 1,9°; während 50 Gramm Chlorkalium beim Auflösen in derselben Menge Wasser eine Temperaturerniedrigung von 11,4° erzeugen.

Die wasserfreien Salze, welche, wenn sie sich bei niedriger Temperatur aus wäßriger Lösung ausscheiden, Krystallisationswasser aufnehmen, erzeugen meistens beim Wiederauflösen im Wasser Wärme. So erzeugen z. B. wasserfreies, schwefelsaures Natron, wasserfreies Chlorcalcium bei ihrem Auflösen im Wasser eine beträchtliche Temperaturerhöhung. Es kommen dann hier zwei verschiedene Wirkungen in Betracht: 1) eine Wärmeentwickelung in Folge der Verbindung des wasserfreien Körpers mit Wasser; 2) eine Wärmeabsorption in Folge der Auflösung der wasserhaltigen Körper in Wasser. Je nachdem nun die eine dieser Wirkungen die andere beherrscht, erfolgt entweder eine Temperaturerhöhung oder eine Temperaturerniedrigung.

§. 318. Man bedient sich sehr häufig derjenigen Wärmeabsorption, welche beim Auflösen gewisser Körper in Wasser stattfindet, zur Erzeugung von sogenannten Kältemischungen. Wenn wir die Auflösung im kältesten Wasser, welches uns zu Gebote steht, machen, so können wir die Temperatur mehrere Grade unter 0 erniedrigen,

So erhält man z. B. durch Auflösen von 1 Theil Chlorkalium in 4 Theilen Wasser von 10° eine Flüssigkeit, deren Temperatur — 1,4° ist. War die Temperatur des auflösenden Wassers 0°, so ist die der Lösung — 11,4°.

Die Temperaturerniedrigung ist häufig beträchtlicher und schneller, wenn, man anstatt Salz in reinem Wasser aufzulösen, dasselbe in einer sauren Flüssigkeit auflöst. So erhält man z. B. durch Auflösen von krystallisirtem, schwefelsaurem Natron in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Temperaturerniedrigung von 25 bis 30°. Man benutzt dieses Mittel, um künstliches Eis darzustellen.

Verschiedene in Wasser lösliche Körper bedingen, mit Eis in Berührung gebracht, schnelles Auflösen desselben und lösen sich selbst in dem hierbei entstandenen Wasser auf. Man erhält hierbei eine beträchtliche Temperaturerniedrigung, welche sowohl von der latenten Wärme der Salzlösung als auch der latenten Wärme der Eisschmelzung herrührt. Wenn man fein gepulvertes Kochsalz mit zerstoßenem Eis vermengt, so erhält man ein Kältegemisch, dessen Temperatur sich bis auf — 20° erniedrigt. Wenn man krystallisirtes Chlorcalcium fein gepulvert mit Schnee oder zerstoßenem Eis behandelt, so sinkt die Temperatur bis auf — 45°.

Man erzeugt ebenfalls eine sehr beträchtliche Temperaturerniedrigung, wenn man Eis in eine concentrirte kalte Lösung von Chlorcalcium bringt; das Chlorcalcium schmilzt schnell und die Temperatur sinkt bis auf — 30°.

Ueber die zersetzende Einwirkung der Säuren auf die Salze und auf die binären Verbindungen, welche durch Vereinigung der Metalle mit den Metalloiden (Haloide) entstehen.

§. 319. Die Wirkungen, welche die verschiedenen Säuren auf die Salze und Haloide ausüben, können nach gewissen allgemeinen Gesetzen vorausgesehen werden, die durch die Beobachtung bestätigt worden sind und die wir jetzt näher ins Auge fassen wollen.

Wenn die wirkende Säure mit der im Salze vorhandenen identisch ist, so geschieht es häufig, daß sich das Salz mit einer neuen

Menge Säure verbindet und es bildet sich ein Salz mit einem Ueberschuß von Säure. Wenn man Schwefelsäure und schwefelsaures Kali $KO.SO^3$ zusammenbringt, so bildet sich saures schwefelsaures Kali $KO.2SO^3$. Leitet man einen Strom von kohlensaurem Gase durch eine Auflösung von neutralem kohlensaurem Kali, so bildet sich zweifachkohlensaures Kali $KO.2SO^2$.

Wenn die Base des Salzes nicht mit einer größern Menge Säure in Verbindung tritt, so löst sich das Salz häufig in der hinzugefügten Säure, vorzüglich wenn dieselbe mit einer großen Menge Wasser versetzt ist. So löst sich z. B. salpetersaures Kali in einer verdünnten Lösung von Salpetersäure; verdampft man jedoch die Flüssigkeit, so krystallisirt salpetersaures Kali unverändert heraus.

§. **320.** Ist die einwirkende Säure von der verschieden, welche sich im Salze befindet, so wird eine Zersetzung unter verschiedenen Umständen stattfinden, welche wir jetzt hier aufzählen wollen: Es erfolgt eine Zersetzung, wenn das Salz im Wasser löslich ist und freie Säure mit der Base eine unlösliche Verbindung bilden kann.

Gießt man Schwefelsäure in eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so schlägt sich sofort schwefelsaurer Baryt nieder und die Salpetersäure wird in der Flüssigkeit frei. Wenn die Base des Salzes mit der neuen Säure ein lösliches Salz bildet und die Zersetzung in einer Quantität Wasser stattfindet, welche groß genug ist, das eine oder das andere Salz in Lösung zu erhalten, so kann man im Allgemeinen nicht entscheiden, ob sich ein neues Salz gebildet hat, oder ob das bereits vorhandene in der Flüssigkeit unversehrt geblieben ist. Ist aber das neue Salz weniger löslich, als das ursprüngliche, so kann man immer die Zersetzung beobachten, wenn man die Flüssigkeit bis auf den Punkt abdampft, bei welchem das neue Salz nicht gelöst bleiben kann. Das neue Salz scheidet sich alsdann nach dem oben ausgesprochenen Prinzipe aus; denn es ist wirklich unlöslich in der Flüssigkeit bei dem Grade der Concentration, welchen man ihm gegeben hat.

Gießt man verdünnte Schwefelsäure in eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Kali, so bemerkt man kein Anzeichen einer Zersetzung;

verdampft man jedoch die Flüssigkeit bis zu einem entsprechenden Grade, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, weil dieses weniger löslich ist, als salpetersaures Kali, vorzüglich in erhöhter Temperatur. Die Salpetersäure kann im Gegentheil das schwefelsaure Kali zersetzen, wenn das Verdunsten in sehr niedriger Temperatur stattfindet; denn bei 0° ist das salpetersaure Kali weniger löslich, als das schwefelsaure.

Aehnliche Einwirkungen finden zwischen den Salzen und zwischen den Wasserstoffsäuren statt, oder zwischen den Sauerstoffsäuren und den binären Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden (Haloiden), welche Wasserstoffsäuren mit dem Wasserstoff bilden; sie werden ebenfalls durch größere oder geringere Unlöslichkeit der Verbindungen bestimmt. Gießt man Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von schwefelsaurem Silber, so schlägt sich Chlorsilber nieder und die Flüssigkeit enthält feine Schwefelsäure:

$$AgO.SO^3 + HCl + nHO = AgCl + SO^3 + (n+1)HO.$$

Ebenso scheidet sich, wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd gießt, Chlorblei in kleinen Krystallflimmern aus. Ist jedoch die Flüssigkeit sehr verdünnt, so ist genug Wasser vorhanden, um das Chlorblei in Auflösung zu erhalten und man hat keine Andeutung, daß eine Zersetzung stattgefunden habe; diese offenbart sich jedoch, wenn man die Flüssigkeit durch Verdunsten hinlänglich concentrirt.

§. **321.** Bisweilen wird die Zersetzung durch die Unlöslichkeit der Säure veranlaßt, welche im Salze enthalten ist.

Gießt man Schwefelsäure oder Salpetersäure in eine concentrirte Lösung von borsaurem Natron, so bildet sich schwefelsaures oder salpetersaures Natron, und die Borsäure schlägt sich in Gestalt kleiner Krystallflitter nieder. Ist die Flüssigkeit verdünnt genug, so daß die Borsäure in Auflösung verbleiben kann, so offenbart sich die Zersetzung nicht unmittelbar durch auffallende Merkmale; es ist jedoch leicht, selbst in der verdünnten Flüssigkeit die stattgefundene Zersetzung nachzuweisen. Es reicht hin, sich zu erinnern, daß die Borsäure nur nach Art schwacher Säuren auf Lackmustinctur reagirt und nur ein Weinroth erzeugt, während die Schwefelsäure und die Salpetersäure

eine rothe Farbe, wie die der Zwiebelschalen, erzeugt. Wenn also, nach Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure, letztere Säuren frei geblieben sind, so muß die Flüssigkeit mit Lackmus die gelbe Farbe der Zwiebelschalen annehmen. Wenn im Gegentheil eine entsprechende Menge borsaures Natron sich zersetzt hat und dadurch Borsäure frei geworden ist, so muß die Flüssigkeit weinroth werden. Man bemerkt nun aber, daß die Flüssigkeit von dem ersten Zusatze der Säure weinroth geworden ist, und daß sie diese Farbe behält, bis das borsaure Salz völlig in schwefelsaures umgewandelt worden ist. Der Zusatz des kleinsten Tropfens Schwefelsäure verändert aber die Farbe der Flüssigkeit sofort in die rothe der Zwiebelschalen. Hier wurde die Zersetzung nicht durch die Unlöslichkeit der Borsäure bewirkt, sondern der Grund derselben lag in dem Umstande, daß die Schwefel- und die Salpetersäure bei weitem kräftigere Säuren sind, als die Borsäure.

§. **322.** Man kann ein Salz stets durch eine Säure zersetzen, die weniger flüchtig ist, als die Säure des Salzes.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und im Wasser wenig löslich. Die Salpetersäure, mit Wasser verdünnt, siedet erst bei einer Temperatur über 100°; sie verdrängt also schon in der Kälte die Kohlensäure leicht. Alle kohlensauren Salze werden in der That durch die Salpetersäure zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung der kohlensauren Salze findet durch Wasserstoffsäure statt, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure. Letztere Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; sie ist jedoch sehr löslich im Wasser, und ihre Lösung kocht erst bei einer Temperatur über 100°; sie muß also Kohlensäure verdrängen. Die wäßrige Salpetersäure kocht in einer Temperatur, welche 100° nur wenig übersteigt, während die concentrirte Schwefelsäure erst bei 325° kocht. Unter dem Einfluß der Wärme wird also die Schwefelsäure leicht die Salpetersäure aus ihren Verbindungen verdrängen.

Die Schwefelsäure und die Phosphorsäure sind zwei kräftige Säuren. Die Phosphorsäure ist noch weniger flüchtig, als wäßrige Schwefelsäure; sie wird also leicht letztere Säure unter dem Einfluß der Wärme verdrängen.

Wir haben gesehen, daß die Schwefelsäure in der Kälte die aufgelösten borsauren Salze zersetzt; da jedoch die Borsäure eine viel beständigere Säure ist, als die Schwefelsäure, so zersetzt sie alle schwefelsauren Salze in einer höhern Temperatur.

Die Kieselsäure verhält sich in ihren Auflösungen als eine schwache Säure; die auflöslichen kieselsauren Alkalien werden durch die schwächsten Säuren, selbst durch die Kohlensäure zersetzt. Unter dem Einfluß der Wärme verdrängt die Kieselsäure im Gegentheil alle andern Säuren.

Die Wirkungen, welche die verschiedenen Säuren auf ein Salz ausüben, hängen von der Natur der Flüssigkeit ab, in welcher das Salz aufgelöst ist; denn die Löslichkeitsverhältnisse können ganz umgekehrt werden, wenn man von einem Lösungsmittel zu einem andern übergeht. Gießt man Essigsäure in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen. Diese Zersetzung kann zwei Ursachen zugeschrieben werden: die Essigsäure ist eine stärkere Säure, als die Kohlensäure, und die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zugleich aber ist sie auch im Wasser wenig löslich. Das essigsaure Kali kann im Gegentheil durch Kohlensäure zersetzt werden, wenn es in Alkohol aufgelöst ist. Diese Zersetzung, das Gegentheil von der vorigen, findet deshalb statt, weil das kohlensaure Kali in concentrirtem Alkohol unlöslich ist. In diesem Falle also wird die Zersetzung durch die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis bedingt.

Der Concentrationszustand der Säure so wie die Temperatur üben einen großen Einfluß auf diese verschiedenen Wirkungen aus. Gießt man eine Auflösung von Schwefelwasserstoffsäure in eine verdünnte Lösung von Antimonchlorür, so bildet sich ein Niederschlag von Schwefelantimon. Erhitzt man dagegen Schwefelantimon in einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Antimonchlorür und Schwefelwasserstoffsäure entwickelt sich gasförmig.

§. 323. Wenn die Säure des Salzes, sowie diejenige, welche man einwirken lassen will, beide gasförmig und zugleich wenig im Wasser löslich sind, und außerdem ihre Verwandtschaft zu den Basen beinahe gleich ist, so verdrängt

diejenige Säure, die in überwiegender Menge vorhanden ist, die andere aus dem Salze. Dies ist z. B. der Fall, wenn man einen Strom Kohlensäure längere Zeit durch die Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls leitet; man kann dann diesen Körper vollständig in ein kohlensaures Salz verwandeln: die Schwefelwasserstoffsäure wird verdrängt. Läßt man umgekehrt längere Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung eines kohlensauren Alkalis streichen, so verwandelt man nach und nach dieses Salz vollständig in ein Schwefelalkali.

Wasserdämpfe verdrängen in erhöhter Temperatur die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien, wenn man letztere in einem Strome von Wasserdämpfen stark in einer Porzellanröhre erhitzt. Umgekehrt verwandelt sich Kalihydrat, bei derselben Temperatur in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, nach und nach in kohlensaures Kali.

Wir bemerken also hier einen ähnlichen Einfluß der Masse, wie der ist, welchen wir schon in §. 274 kennen gelernt haben.

Wirkung der Basen auf die Salze und die Haloide.

§. 324. Bringt man ein Salz mit einer neuen Menge derselben Base, welche es schon enthält, in Berührung, so findet man häufig, daß nicht die geringste gegenseitige Einwirkung stattfindet; dies ist immer der Fall, wenn die Säure des Salzes kein basischeres Salz, als das ursprüngliche Salz ist, bilden kann. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kali eine neue Quantität Kali hinzu, so krystallisirt beim Abdampfen der Flüssigkeit das ursprüngliche schwefelsaure Kali wiederum unverändert. In andern Fällen findet eine Verbindung statt; so gibt z. B. Kali, wenn es in eine Auflösung von zweifachschwefelsaurem Kali gebracht wird, neutrales schwefelsaures Kali. Eine Auflösung von neutralem essigsaurem Blei kann eine neue Quantität Bleioxyd auflösen und es bildet sich basisches essigsaures Bleioxyd.

Wenn die Base, welche man zur Auflösung eines Salzes hinzufügt, verschieden ist von der, welche sich bereits im Salze befindet, so findet häufig eine Zersetzung des ursprünglichen Salzes und die Bil-

dung eines neuen statt. Die Zersetzung wird durch Umstände bedingt, die denen analog sind, welche die Einwirkung der Säuren auf Salze bedingen.

§. 325. Es findet im Allgemeinen die Zersetzung eines auflöslichen Salzes statt, wenn die einwirkende Base ein unlösliches Salz mit der Säure des Salzes bilden kann.

Gießt man Baryt in eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder und das kaustische Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Ebenso zersetzt der Baryt das kohlensaure Kali in verdünnter Auflösung und es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder. Der Concentrationszustand der Flüssigkeit übt eine große Wirkung auf diese Zersetzung ein; denn läßt man kohlensauren Baryt mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali kochen, so entzieht man ihm eine beträchtliche Menge Kohlensäure und es bildet sich kohlensaures Kali.

§. 326. Häufig wird die Zersetzung durch die Unlöslichkeit der Base, welche im Salze vorhanden ist, bewirkt.

Kali zersetzt z. B. das salpetersaure Bleioxyd und es schlägt sich Bleioxydhydrat nieder. Dieselbe Einwirkung äußert Kali auf alle Salze, welche durch unlösliche Metalloxyde gebildet werden; nichts destoweniger muß man in diesem Falle die Zersetzung zum Theil der vorherrschenden Verwandtschaft des Kalis der Säure zuschreiben; denn das Kali ist eine viel mächtigere Base als diese Metalloxyde.

§. 327. Bisweilen zersetzt ein unlösliches Metalloxyd ein Salz, welches von einer ebenso unlöslichen Base gebildet wird.

Silberoxyd löst z. B. das aufgelöste salpetersaure Kupferoxyd unter Fällung von Kupferoxydhydrat. Die Zersetzung wird in diesem Falle nur durch die vorherrschende Verwandtschaft des Silberoxyds zu der Salpetersäure bedingt.

§. 328. Wenn die Basis des Salzes flüchtig ist, so wird sie durch eine feuerbeständigere Base, vorzüglich unter dem Einfluß der Wärme ausgetrieben.

So verdrängt z. B. der Kalk sehr leicht das Ammoniak aus

seinen Verbindungen. Dieselbe Zersetzung wird unter dem Einfluß von Wärme durch unlösliche Metalloxyde bewirkt, deren Salze im Gegentheil durch das Ammoniak zersetzt werden, wenn sie sich in Lösung befinden. So verdrängt z. B. Bleioxyd, mit Salmiak trocken erhitzt, das Ammoniak und es bildet sich Chlorblei. Das Ammoniak zersetzt im Gegentheil in Lösung befindliches Chlorblei und schlägt Bleioxyd nieder.

Wechselseitige Zersetzung der Salze, der Haloide, sowie der Salze und Haloide.

§. 329. Wenn man zwei Salze mit einander vermengt, so können sich verschiedene Fälle darbieten:

Bisweilen vereinigen sich zwei Salze und bilden ein Doppelsalz. Die schwefelsaure Thonerde verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali und bildet ein Doppelsalz, welches unter dem Namen Alaun hinlänglich bekannt ist. Das Chlorkalium verbindet sich mit dem Platinchlorid und bildet ein Doppelhaloid des Chlors mit dem Platin und mit dem Kalium.

In andern Fällen findet keine sichtliche Einwirkung zweier Salze auf einander statt, und man erhält beim Abdampfen die beiden Salze wieder, welche man mit einander gemengt hatte.

Allein häufig findet auch eine gegenseitige Zersetzung der beiden Salze statt und es wird diese Zersetzung durch gewisse allgemeine*) Umstände bedingt, welche mit Sorgfalt hier erörtert werden sollen, denn sie gestatten in den meisten Fällen, die stattfindenden Einwirkungen a priori vorauszusehen. Wir werden 1) den Fall unterscheiden, wo man beide Salze auf trockenem Wege, d. h. ohne Gegenwart von Wasser mit einander mischt, und 2) den Fall, wo man beide Salze in Wasser gelöst, d. h. auf nassem Wege auf einander einwirken läßt.

---

*) Die Gesetze, welche bei der doppelten Zersetzung der Salze und bei den Einwirkungen der Säuren und Basen auf die Salze herrschen, nennt man die Berthollet'schen.

Gegenseitige Einwirkung der Salze auf trockenem Wege.

§. **330.** Wenn man zwei Salze, welche aus derselben Säure, aber aus verschiedenen Basen bestehen, mit einander erhitzt, so geschieht es häufig, daß sich beide Salze in bestimmtem Verhältniß mit einander verbinden, und daß sich Doppelsalze bilden, welche während des Erkaltens krystallisiren. Auf diese Weise kann man eine große Zahl Doppelsilikate erzeugen, welche schon durch ihre vollkommene Krystallisation den Charakter bestimmter chemischer Verbindungen erkennen lassen. Man kann in ähnlicher Weise auf trockenem Wege einige Doppelchlorüre und mehrere andere Doppelsalze erhalten; allein es kommt häufig vor, daß die Verbindung der beiden Salze wieder aufgehoben wird, wenn man das Doppelsalz in Wasser löst; die beiden ursprünglichen Salze krystallisiren alsdann jedes für sich.

§. **331.** Wenn man zwei Salze mit einander erhitzt, welche von verschiedenen Basen und Säuren gebildet sind, und wenn durch wechselseitigen Austausch der Säuren und Basen sich ein neues und flüchtigeres Salz bilden kann, als die beiden ursprünglichen Salze, so wird durch diesen Umstand gewöhnlich die Bildung des neuen flüchtigen Salzes bedingt.

Erhitzt man Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk, so bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Ammoniak, welches viel flüchtiger ist, aus den beiden gemengten Salzen. Aus demselben Grunde gibt schwefelsaures Ammoniak, mit Chlorcalcium erhitzt, Salmiak, welcher sich verflüchtigt, und schwefelsauren Kalk, der zurückbleibt. Es geschieht häufig, daß die Wirkungen, welche so auf trockenem Wege zwischen zwei Salzen hervorgerufen werden, genau die umgekehrten Zersetzungen hervorgerufen, als es in wäßrigen Lösungen der Fall sein würde. So sehen wir, daß beim Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kalk sich kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium bildet. Gießt man im Gegentheil kohlensaures Ammoniak in eine Lösung von Chlorcalcium, so bildet sich kohlensaurer Kalk, der sich niederschlägt und Salmiak, welcher aufgelöst bleibt. Im ersteren Falle wird die

Zersetzung durch die Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, im letzteren durch die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks bedingt.

Gegenseitige Zersetzung der Salze auf nassem Wege.

§. **332.** Wenn man die Lösungen zweier Salze mit einander mischt, welche in Folge wechselseitigen Austausches ihrer Säuren und ihrer Basen ein unlösliches Salz geben können, so findet die Zersetzung immer statt, und das unlösliche Salz schlägt sich nieder.

Gießt man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron in eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder und salpetersaures Natron bleibt in der Flüssigkeit gelöst:

$$NaO.SO^3 + BaO.NO^5 = BaO.SO^3 + NaO.NO^5.$$

Auf ähnliche Weise schlägt sich, wenn man in eine Lösung von kohlensaurem Natron eine Lösung von Chlorcalcium gießt, kohlensaurer Kalk nieder, und es bildet sich Chlornatrium, welches aufgelöst bleibt:

$$CaCl + NaO.CO^2 = CaO.CO^2 + NaCl.$$

Es ist nicht nöthig, daß zur Einwirkung der beiden Salze auf einander sich ein in Wasser unlösliches Salz aus ihren Bestandtheilen bilde; es reicht hin, daß sich ein weniger lösliches Salz nach Umständen, welche man beliebig hervorrufen kann, bilde, als die beiden ursprünglichen Salze sind.

Mengt man z. B. eine Auflösung von Chlorkalium mit einer Auflösung von salpetersaurem Natron und verdunstet man die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur, so trennen sich die beiden ursprünglich gemischten Salze von einander; Chlorkalium krystallisirt zuerst und salpetersaures Natron bleibt in der Flüssigkeit. Verdampft man im Gegentheil die Auflösung in der Siedehitze, so findet eine Doppelzersetzung statt: es scheidet sich Chlornatrium aus, welches in dieser Temperatur von allen Verbindungen, die sich aus den annähernden Säuren und Basen bilden können, am wenigsten löslich ist, und salpetersaures Kali bleibt in der Flüssigkeit. Die abgegossene Flüssigkeit läßt alsdann während des Erkaltens das salpetersaure Kali sich krystallinisch ausscheiden.

§. **333.** Man kann häufig die entgegengesetzten Zersetzungen hervorrufen, wenn man die Lösungen in verschiedenen Temperaturen krystallisiren läßt. Nehmen wir an, daß in einer Auflösung zugleich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure so wie Natron und Magnesia vorhanden sei, und nehmen wir außerdem an, daß die Säuren in dem Verhältniß vorhanden seien, in welchem sie genau die Basen sättigen. Man kann alsdann voraussetzen, daß die Flüssigkeit enthält:

entweder: Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia,
oder: Chlormagnesium und schwefelsaures Natron,
oder: Chlornatrium und Chlormagnesium, und schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia.

Es ist unmöglich zu entscheiden, in welcher Ordnung Säuren und Basen in der Flüssigkeit mit einander verbunden sind. Verdampft man die Lösung in einer Temperatur, welche höher als 15° ist, so krystallisirt Chlornatrium heraus, welches von allen möglichen Producten in Temperaturzuständen, in welche wir die Flüssigkeit gebracht haben, am wenigsten löslich ist. Der größte Theil des Chlornatriums kann auf diese Weise getrennt werden, und fährt man nachher mit dem Abdampfen fort, so erhält man schwefelsaure Magnesia, die mit einer kleinen Menge Chlornatrium gemengt ist.

Wenn man die Flüssigkeit im Gegentheil in niedriger Temperatur, z. B. bei 0° verdampft, so wird das schwefelsaure Natron von allen möglichen Verbindungen die am wenigsten lösliche sein; sie scheidet sich zuerst aus und Chlormagnesium bleibt in der Flüssigkeit zurück.

Man kann also aus derselben Lösung willkürlich, je nachdem man dieselbe in der Wärme oder Kälte abdampft, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, oder schwefelsaures Natron und Chlormagnesium erhalten, und man wird immer a priori voraussehen, wenn man die Löslichkeitscurven zu Rathe zieht, welches die Salze sind, die sich in einer gewissen Temperatur bilden, und welches die Ordnung ist, in der sie sich ausscheiden. Man sieht hieraus, von welcher Wichtigkeit die genaue Bekanntschaft mit den Löslichkeitscurven verschiedener Salze ist; unglücklicher Weise besitzen wir diese Curven nur erst für eine kleine Zahl von Salzen.

Häufig kann man die Abscheidung eines der Salze schon ohne Verdunstung der Flüssigkeit einleiten, indem man blos die Natur des Auflösungsmittels ändert. Mengt man z. B. eine Lösung von essigsaurem Kali mit einer Lösung von Chlorcalcium, so findet keine merkliche Einwirkung statt, wenn die Flüssigkeiten nicht sehr concentrirt sind. Fügt man jedoch eine hinlängliche Menge Alkohol hinzu, so scheidet sich Chlorkalium aus und essigsaurer Kalk bleibt in der Lösung zurück.

§. 334. Wenn Säuren und Basen in einer Lösung gleichzeitig vorhanden sind, so ist es gewöhnlich schwer zu entscheiden, in welcher Weise sie mit einander verbunden sind. Man kann in dieser Beziehung nichts aus der Ordnung schließen, in welcher sich die Salze nach und nach durch Krystallisation aus der Flüssigkeit abscheiden; denn diese Reihenfolge hängt nur von der geringen Löslichkeit der Salze bei den Temperaturen ab, welche eben herrschen, und man kann annehmen, daß das weniger lösliche Salz sich erst im Augenblicke der Krystallisation bildet.

§. 335. Man kann bisweilen ein unlösliches Salz auch dadurch zersetzen, daß man es längere Zeit hindurch mit einem löslichen Salze kochen läßt. Dies ist allemal der Fall, wenn die Base des ursprünglich unlöslichen Salzes ein unlösliches Salz mit der Säure des löslichen Salzes bilden kann. So werden die unlöslichen Salze, welche vom Kalk, Strontian, Baryt gebildet werden, z. B. schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Strontian, der phosphorsaure oder arseniksaure Baryt, Strontian und Baryt zersetzt, wenn man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali kocht. Es bildet sich kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk, und die Flüssigkeit enthält die alkalische Base, verbunden mit der Säure des ursprünglichen unlöslichen Salzes. Damit aber die Zersetzung vollständig werde, muß man einen großen Ueberschuß von kohlensaurem Alkali anwenden. Dieselbe Einwirkung findet viel leichter statt, wenn man den trocknen Weg zu Hülfe nimmt; wir werden ihn in der Folge häufig anwenden, um die Natur eines unlöslichen Salzes kennen zu lernen. Die Säure dieses Salzes bildet also ein lösliches Alkalisalz, dessen Säure durch Kennzeichen erkennen läßt, über welche wir uns bald weiter verbreiten

werden. Die Base bleibt als kohlensaures Salz unlöslich; behandelt man jedoch dieses kohlensaure Salz durch eine Säure, welche mit der Base ein lösliches Salz bildet, z. B. mit Salpetersäure, so erhält man eine Lösung der Base, in welcher man leicht die chemischen Reactionen constatiren kann, welche diese Base charakterisiren.

Unterscheidende Merkmale, an denen man das elektronegative Element in den binären Verbindungen der Metalle und die Natur des elektronegativen Elements oder der Säure eines Salzes erkennt.

§. 336. Wenn uns eine binäre Verbindung, durch ein Metall und ein Metalloid gebildet, oder wenn uns ein Salz eines Metalloxydes gegeben ist, wie gelangen wir dazu, die Natur dieser binären Verbindung oder die des Salzes zu erkennen? Die Lösung dieser wichtigen Frage wird gewöhnlich in zwei Theile getheilt: 1) die Bestimmung des elektronegativen Bestandtheils der binären Verbindung, also des Metalloids oder die Bestimmung der Säure des Salzes; 2) die Bestimmung des elektropositiven Bestandtheils der binären Verbindung, d. h. des Metalls oder der Base des Salzes.

Wir werden uns zunächst mit dem ersten Theile der Frage beschäftigen und den zweiten Theil derselben erst dann ausführlich abhandeln, wenn wir uns mit jedem Metalle im Besonderen beschäftigt haben werden.

Bestimmung des elektronegativen Elements in der Klasse binärer Verbindungen, welche von Metallen mit Metalloiden gebildet werden.

Oxyde.

§. 337. Die Kennzeichen, aus welchen man ersieht, daß eine binäre Verbindung, welche durch ein Metall gebildet wird, ein Oxyd ist, beschränken sich oft auf die physikalischen Merkmale dieser Oxyde —

Merkmale, welche wir möglichst genau beschreiben werden, wenn wir uns mit dem einzelnen Metalle speziell beschäftigen werden. In andern Fällen gründen sich die Unterscheidungsmerkmale der Oxyde auf ihre Eigenschaft, sich in starken Säuren, wie z. B. in concentrirter Schwefelsäure, aufzulösen, ohne dabei ein Gas oder saure Dämpfe zu entwickeln, und ohne daß man in der Lösung eine andere Säure, als die zur Lösung angewandte, erkennen kann.

Die meisten Metalloxyde werden in der Hitze durch Wasserstoffgas reducirt; das Metall bleibt im reinen Zustande zurück und es entwickelt sich nur Wasserdampf. Hat man Sorge getragen, trocknes Wasserstoffgas anzuwenden, so ist die Erscheinung von nichtsauren Wassertröpfchen, welche sich im vorderen kälteren Theile der Röhre, in der man die Substanz erhitzt, nach und nach verdichten, ein sicheres Anzeichen, daß man es mit einem Oxyd zu thun hat.

Einige Metalloxyde werden jedoch durch Wasserstoffgas nicht reducirt, wie z. B. die Oxyde des Kaliums, Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums und aller Erdenmetalle. Allein die Oxyde des Kaliums, Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Calciums und des Magnesiums sind mehr oder weniger in Wasser löslich und zeigen eine sehr hervorstechend alkalische Reaction gegen Lackmustinctur; sie theilen diese Eigenschaft nur mit den entsprechenden Schwefelverbindungen. Diese Schwefelverbindungen aber unterscheiden sich leicht von den Oxyden in ihrem Verhalten zu den Säuren, mit welchen sie reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln, welches man leicht durch seinen Geruch erkennen kann.

Die Oxyde des Aluminiums und aller andern Erdenmetalle werden durch Wasserstoffgas nicht zersetzt; sie lösen sich nicht im Wasser auf und üben folglich keine Reaction auf Lackmustinctur aus. Man erkennt sie durch ihre Unlöslichkeit im Wasser und dadurch, daß sie mit Schwefelsäure behandelt sich auflösen, ohne saure Dämpfe zu entwickeln, und es nicht möglich ist, in der Flüssigkeit die Gegenwart einer andern Säure als der Schwefelsäure nachzuweisen.

Schwefelmetalle.
(Sulphurete.)

§. 338. Der Schwefel bildet ebenso wie der Sauerstoff häufig mit ein und demselben Metall mehrere Verbindungen; man unterscheidet also Einfach-Schwefelmetalle (Monosulfuret), Zweifach-Schwefelmetalle (Bisulfuret), Dreifach-Schwefelmetalle (Trisulfuret) u. s. w. Das Einfach-Schwefelkalium, Natrium, Lithium sind allein im Wasser löslich; alle andern Einfach-Schwefelmetalle sind unlöslich oder wenigstens doch äußerst wenig löslich. Die Vielfach-Schwefelverbindungen (Polysulfurete) von Kalium, Natrium, Lithium und Baryum, Strontium und Calcium sind gleichfalls löslich.

Wird ein Schwefelmetall mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches leicht durch seinen Geruch zu erkennen ist und eine Ausscheidung von Schwefel findet nicht statt:

$RS + SO^3 + HO = RO.SO^3 + HS$, oder $RS + HCl = RCl + HC$.

Wenn das Schwefelmetall ein Doppelschwefelmetall oder im Allgemeinen ein Vielfachschwefelmetall ist, so entwickelt sich ebenfalls Schwefelwasserstoffgas, allein es bildet sich außerdem ein Niederschlag von Schwefel:

$$RS^2 + SO^3 + HO = RO.SO^3 + HS + S.$$
$$RS^2 + HCl = RCl + HS + S.$$

Mehrere Schwefelmetalle werden selbst in der Siedehitze nur schwierig von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen, immer aber werden sie leicht von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt. Der Schwefel wird hierbei in Schwefelsäure verwandelt, deren Gegenwart leicht durch die charakteristischen Eigenschaften der schwefelsauren Salze nachgewiesen werden kann, von denen wir weiter das nöthige bemerken werden.

Die Schwefelmetalle geben mit einem Gemenge aus kohlensaurem und salpetersaurem Kali erhitzt schwefelsaure Alkalien, welche sich im Wasser lösen und leicht erkannt werden können.

Die Einfach-Schwefelmetalle spielen gegen andere Schwefelmetalle die Rolle der Basen und geben Schwefelsalze, welche wir bald kennen lernen werden.

Selenmetalle.
(Selenurete.)

§. **339.** Die Selenmetalle geben, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gasförmige Selenwasserstoffsäure. Werden sie mit Salpetersäure oder mit Königswasser in Berührung gebracht, so geben sie selenige Säure, deren Gegenwart man leicht mittelst schwefliger Säure nachweisen kann, welche das Selen in Gestalt eines Pulvers von charakteristisch rother Farbe ausscheidet. Werden die Selenmetalle auf trocknem Wege mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Kali erhitzt, so geben sie selensaures Kali; läßt man aber das alkalische Salz, welches auf diese Weise entstanden ist, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure kochen, so verwandelt man die Selensäure in selenige Säure und man kann das Selen alsdann durch schweflige Säure niederschlagen.

Phosphormetalle.

§. **340.** Die Phosphormetalle der Alkalien und Erden entwickeln in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas. Dieses Gas erkennt man augenblicklich an seinem Geruche. Die andern Phosphormetalle geben ihren Phosphor mit Kalium erhitzt an letzteres Metall ab und die Substanz entwickelt alsdann Phosphorwasserstoffgas, wenn man sie mit Wasser befeuchtet.

Arsenikmetalle.

§. **341.** Die Arsenikmetalle besitzen Metallglanz. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder mit Königswasser verwandeln sie sich in arseniksaure Salze, welche leicht durch Merkmale zu erkennen sind, welche wir weiter unten besprechen werden. Erhitzt man sie mit salpetersaurem Kali, so geben sie lösliches arseniksaures Kali.

Chlormetalle.

§. **342.** Die Chlormetalle sind beinahe alle löslich in Wasser; das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür sind die einzigen unlöslichen Chlormetalle.

Behandelt man ein Chlormetall mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Beim Erhitzen in einem Gemenge aus Mangansuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich Chlor, welches leicht durch seinen Geruch und durch andere physikalische Eigenschaften zu erkennen ist.

Die Chlormetalle geben, in Wasser aufgelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag, welcher durch Schütteln der Flüssigkeit sich leicht zu käsigen Flocken vereinigt. Dieser Niederschlag schwärzt sich am Tageslichte, indem er zunächst eine violette Färbung annimmt. Diese Farbenveränderung geht um so schneller vor sich, je intensiver das Licht ist. Sie findet unter dem Einfluß der directen Sonnenstrahlen in äußerst kurzer Zeit statt. Der Niederschlag des Chlorsilbers ist in Säuren unlöslich, während er sich in Ammoniak sehr schnell löst.

Brommetalle.

§. **343.** Die Brommetalle geben, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gasförmige Bromwasserstoffsäure; allein es entwickelt sich zugleich auch Bromdampf, welcher das Gas braun färbt. Behandelt man ein Brommetall mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, so entwickelt sich nur Brom. Die Auflösung eines Brommetalls gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen schwach gelblich gefärbten Niederschlag von Bromsilber. Dieser Niederschlag ist unlöslich in einem Ueberschuß von Säure, leicht löslich aber in Ammoniak. Der Niederschlag von Bromsilber färbt sich am Licht ebenso wie Chlorsilber; seine Farbe wird jedoch sofort braun, während das Chlorsilber zuerst eine violette Färbung annimmt. Die Auflösungen der Brommetalle werden durch Chlor zersetzt; das freigewordene Brom färbt die Flüssigkeit braun.

Jodmetalle.

§. **344.** Die Jodmetalle geben, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, augenblicklich eine beträchtliche Menge Jod ab; erhitzt man das Gemenge, so entwickeln sich Dämpfe von intensiv violetter Farbe. Diese Reaction rührt von der leichten

Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure her; es bildet sich Wasser und schweflige Säure, während Jod frei wird. Die aufgelösten Jodmetalle werden leicht durch Chlor zersetzt; es scheidet sich Jod aus. Die geringsten Mengen eines Jodmetalls werden in einer Auflösung mittelst Amylum nachgewiesen, welches sich durch Jod intensiv blau färbt.

Man mischt eine gewisse Quantität der Bromauflösungen mit Amylum, welches in kochendem Wasser aufgelöst worden ist oder mit gewöhnlicher Stärke, alsdann fügt man einige Tropfen Jod hinzu, um das Jodmetall zu zersetzen und Jod frei zu machen. Das Gemenge nimmt augenblicklich eine sehr hervorstechende blaue Farbe an. Es ist wichtig, nicht einen Ueberschuß von Chlor hinzuzufügen, denn es würde die entstandene Färbung zerstören, indem es durch Zersetzung des Wassers Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure bildet.

Fluormetalle.

§. **345.** Ein Fluormetall entwickelt durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, welche sofort durch ihre Eigenschaft Glas anzugreifen erkannt wird. Fügt man zu dem Gemenge Kieselsäure oder zerstoßenes Glas und erwärmt dasselbe hierauf, so entwickelt sich Fluorsiliciumgas, welches sich in Berührung mit Wasser zersetzt, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausscheidet. Die Lösungen der Fluormetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Cyanmetalle.

§. **346.** Die Cyanmetalle geben, wenn sie mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, gasförmige Cyanwasserstoffsäure, welche leicht durch ihren Geruch zu erkennen ist. Die schwächsten Säuren, wie z. B. die Kohlensäure entwickeln diesen Geruch mit den löslichen Cyanmetallen; die alkalischen Cyanmetalle geben diesen Geruch selbst schon deutlich zu erkennen, wenn man sie der feuchten Luft aussetzt.

Die Cyanmetalle geben mit Eisenoxydulsalzen einen weißen Niederschlag, der an der Luft sehr schnell blau wird.

Bestimmung der Sauerstoffsäure in einem Sauerstoffsalze.

Salpetersaure Salze.

(Nidrate.)

§. **347.** Beinahe alle salpetersauren Salze sind im Wasser löslich und es gibt nur einige untersalpetersaure Salze, welche darin unlöslich sind. Die Wärme zersetzt sie unter Entwickelung von Producten, welche reich an Sauerstoff sind und die Verbrennung brennbarer Substanzen sehr begünstigen. In Folge dieser Eigenschaft sprühen die salpetersauren Salze, auf glühende Kohle geworfen, lebhaft auf (Verpuffen) und erzeugen häufig, wenn man sie mit Kohlenpulver erhitzt, Detonationen. Die salpetersauren Alkalien entwickeln, wenn man sie nach und nach erhöhter Temperatur aussetzt, anfangs reines Sauerstoffgas und verwandeln sich in salpetrigsaure Salze; werden sie mehr erhitzt, so zersetzen sie sich vollständig unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickstoff. Die übrigen salpetersauren Salze entwickeln Sauerstoff und Stickoxydgas oder Sauerstoff und Untersalpetersäure. Diejenigen salpetersauren Salze, welche von löslichen Basen gebildet werden, hinterlassen nach ihrer Zersetzung durch die Wärme einen stark alkalischen Rückstand.

Die salpetersauren Salze entwickeln, wenn sie mit Schwefelsäure erhitzt werden, Dämpfe von Salpetersäure. Setzt man zu dem Gemenge eine geringe Quantität metallischen Kupfers, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich sofort durch die braunrothen Dämpfe zu erkennen gibt, die es an der Luft bildet.

Man kann die Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure in einer Flüssigkeit durch folgenden Versuch nachweisen: man gießt eine geringe Menge der Flüssigkeit in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welche durch Schwefelsäure angesäuert ist; alsdann bringt man ein blankes Stückchen Eisen hinein. Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so färbt sie sich nach einiger Zeit rosenroth oder bräunlichroth. Unter dem Einfluß der Schwefelsäure wird die Salpetersäure durch metallisches Eisen zersetzt, es entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich in schwefelsaures Eisenoxydul auflöst und die Flüssigkeit färbt (§. 135).

Salpetrigsaure Salze.

§. **348.** Die salpetrigsauren Salze zersetzen sich durch die Wärme ebenso, wie die salpetersauren, sie schmelzen auf glühenden Kohlen und verpuffen, wenn man sie mit Kohlenpulver erhitzt. Mit Schwefelsäure entwickeln sie augenblicklich braunrothe Dämpfe. Diese Reaction reicht hin, um sie von den salpetersauren Salzen zu unterscheiden.

Chlorsaure Salze.

(Chlorate.)

§. **349.** Die chlorsauren Salze zersetzen sich sämmtlich durch die Wärme. Die chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden entwickeln Sauerstoff unter Zurücklassung eines neutralen Chlormetalls, während unter denselben Umständen die entsprechenden salpetersauren Salze einen sehr alkalischen Rückstand hinterlassen. Die chlorsauren Salze der andern Metalloxyde entwickeln in der Wärme ein Gemenge aus Sauerstoff und Chlor, es bleibt ein Oxyd oder ein Oxychlorür zurück.

Die chlorsauren Salze sind sehr energische Oxydationsmittel und begünstigen die Verbrennung in einem hohen Grade; sie schmelzen auf glühenden Kohlen unter Funkensprühen und erzeugen heftige Explosionen, wenn man sie mit leicht verbrennlichen Körpern wie mit Kohle, Schwefel oder Phosphor erhitzt.

Behandelt man sie mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickeln sie ein gelbes Gas, unterchlorige Säure (§. 177), welche an ihrer Farbe, an ihrem eigenthümlichen Geruch und durch die Eigenschaft, bei einer geringen Temperaturerhöhung schnell zu detoniren, leicht zu erkennen ist.

Die chlorsauren Salze werden nicht durch die Silbersalze niedergeschlagen, weil das chlorsaure Silber im Wasser löslich ist. Der Rückstand, welcher beim Glühen der chlorsauren Alkalien und der chlorsauren alkalischen Erden verbleibt, ist eine Chlorverbindung und gibt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber, welches man an seinem charakteristischen Merkmale leicht erkennt (§. 342).

Ueberchlorsaure Salze.
(Hyperchlorate.)

§. 350. Die überchlorsauren Salze verhalten sich wie chlorsaure Verbindungen, wenn man sie dem alleinigen Einfluß der Wärme aussetzt oder wenn man sie mit brennbaren Körpern verbrennt. Allein sie unterscheiden sich leicht von den chlorsauren Salzen, weil sie in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nicht unterchlorige Säure entwickeln und folglich nicht jene gelbe Färbung geben; die Ueberchlorsäure wird ganz einfach durch Zersetzung ihrer Salze frei erhalten.

Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr leicht löslich: die Kalisalze geben mit den überchlorsauren Salzen einen körnig krystallinischen Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten nicht zu verdünnt sind.

Unterchlorigsaure Salze.
(Hypochlorite.)

§. 351. Die unterchlorigsauren Salze besitzen den ganz eigenthümlichen und charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen entfärben die Pflanzenfarben. Mit einer Säure behandelt entwickeln sie reichlich unterchlorigsaures Gas. Man hat bis jetzt nur die Salze von Kali, Natron und Kalk untersucht. Diese Körper verhalten sich wie starke Oxydationsmittel, sie verwandeln die schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure und die niedrigen Oxydationsstufen der Metalle in die höheren.

Bromsaure Salze.
(Bromate.)

§. 352. Die bromsauren Salze zersetzen sich in der Hitze wie die borsauren Salze. Die bromsauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden hinterlassen beim Erhitzen ein Brommetall, welches man nach den oben angeführten Merkmalen (§. 334) erkennen kann. Erhitzt man die bromsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so wird Bromsäure frei, die sich in Sauerstoff und Brom zersetzt, welches letztere das Gas braun färbt.

Jodsaure Salze.
(Jodate.)

§. **353.** Die jodsauren Salze zersetzen sich in der Wärme. Nur die jodsauren Alkalien hinterlassen als Rückstand Jodmetall. Die jodsauren Salze der alkalischen Erden und die aller übrigen Metalloxyde geben als Rückstand entweder Oxyde oder Oxydjodüre; sie entwickeln reichlich violette Dämpfe von Jod, welche mit Sauerstoff gemengt sind. Die Schwefelsäure schlägt die Jodsäure in concentrirten Lösungen der jodsauren Salze nieder. Setzt man zur Flüssigkeit einen reducirenden Körper, z. B. schweflige Säure, so wird Jodsäure zersetzt und es scheidet sich Jod aus.

Ueberjodsaure Salze.
(Hyperjodate.)

§. **354.** Die überjodsauren Salze verhalten sich unter dem Einfluß der Wärme wie die jodsauren Salze. Sie unterscheiden sich von letzteren Salzen durch die geringe Löslichkeit des überjodsauren Natron, selbst bei einem Ueberschuß an Alkali und durch die geringe Löslichkeit des überjodsauren Silberoxyds.

Schwefelsaure Salze.
(Sulphate.)

§. **355.** Die schwefelsauren Salze sind beinahe alle in Wasser löslich; der schwefelsaure Baryt, Strontium und das schwefelsaure Bleioxyd sind beinahe unlöslich; der schwefelsaure Kalk wenig löslich. Die schwefelsauren Alkalien und die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden sind durch die Wärme allein unzersetzbar; die andern schwefelsauren Salze zersetzen sich und geben im Allgemeinen ein gasförmiges Gemenge von schwefliger Säure und von Sauerstoff. Einige schwefelsaure Salze jedoch zersetzen sich in schon wenig erhöhter Temperatur, so daß die schweflige Säure und der Sauerstoff verbunden bleiben und sich als Schwefelsäure ausscheiden (§. 153).

Alle schwefelsauren Salze werden unter dem Einfluß der Wärme durch Kohle zersetzt; allein die Producte der Zersetzung va-

riiren je nach der Temperatur und nach der Natur der Base. Die schwefelsauren Alkalien lassen, wenn sie in einer hohen Temperatur schnell erhitzt werden, als Rückstand Einfach=Schwefelalkalien. Bei niedriger Temperatur geben sie als Rückstand ein Gemenge von kohlensaurem Alkali mit einem Polysulphuret. Die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden geben mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia ähnliche Producte. Die schwefelsauren Salze der andern Metalloxyde geben, mit Kohle erhitzt, Rückstände, welche entweder Schwefelverbindungen oder Oxyde oder selbst Metalle sind, wenn die Temperatur hinlänglich hoch war. Allein es ist immer leicht, den Versuch mit jedem schwefelsauren Salze in der Weise anzustellen, daß man ein Schwefelmetall als Rückstand erhält; es reicht dazu hin, dem Gemenge eine gewisse Quantität kohlensaures Kali zuzusetzen. Die Schwefelalkali, welches nach dem Glühen bleibt, läßt sich übrigens mit der größten Leichtigkeit erkennen, da es mit den Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Es ist klar, daß derselbe Charakter allen Salzen angehört, welche durch die andern Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildet werden; wir werden bald diese einzelnen Salze von einander zu unterscheiden lehren.

Die Schwefelsäure hat keine Wirkung auf die schwefelsauren Salze. Hierdurch wird sofort ein Unterschied der schwefelsauren Salze von allen Salzen gegeben, welche unter diesen Umständen saure Dämpfe entwickeln.

Die im Wasser löslichen schwefelsauren Salze geben einen weißen Niederschlag mit den löslichen Barytsalzen; dieser Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschuß von Säure. Diese Eigenschaft ist ebenfalls für die schwefelsauren Salze charakteristisch.

Schwefligsaure Salze.
(Sulphite.)

§. 356. Die schwefligsauren Alkalien so wie die schwefligsauren Salze der alkalischen Erden verwandeln sich, wenn sie bei abgeschlossener Luft geglüht werden, in schwefelsaure Salze und in Schwefel:

$$4(KO.SO^2) = 3(KO.SO^3 + KS.)$$

Die andern schwefligsauren Salze der Metalloxyde entwickeln

schweflige Säure und das Oxyd bleibt als Rückstand. Erhitzt man die schwefligsauren Salze mit Kohle, so geben sie ähnliche Producte wie die schwefligsauren Salze.

Gießt man Schwefelsäure auf ein schwefligsaures Salz, so erhält man eine Entwickelung von schwefligsaurem Gase, welches leicht an seinem Geruche zu erkennen ist; eine Abscheidung von Schwefel findet nicht statt.

Kochende concentrirte Salpetersäure verwandelt die schwefligsauren Salze in schwefelsaure. Das Chlor erzeugt dieselbe Einwirkung auf die aufgelösten schwefligsauren Salze. Die löslichen schwefligsauren Salze absorbiren auch Sauerstoff aus der Luft und verwandeln sich dadurch in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

(Hyposulphate, Dithionate.)

§. **357.** Die unterschwefelsauren Salze sind sämmtlich im Wasser löslich. Die unterschwefelsauren Alkalien so wie die unterschwefelsauren Salze der alkalischen Erden und des Bleioxyds entwickeln schweflige Säure, wenn sie dem Einfluß der Wärme ausgesetzt werden; es bleiben schwefelsaure Salze zurück. Die schwefelsauren Salze der andern Metalloxyde zersetzen sich viel vollständiger und hinterlassen gewöhnlich Oxyde.

Die unterschwefelsauren Salze zeigen, wenn sie in der Kälte mit Schwefelsäure behandelt werden, keine merkliche Zersetzung; erhitzt man sie aber mit Säure, so entwickeln sie schweflige Säure.

Die unterschwefelsauren Salze geben mit Barytsalzen keinen Niederschlag, denn der unterschwefelsaure Baryt ist im Wasser löslich. Sie werden leicht durch die Salpetersäure in schwefelsaure Salze umgewandelt; dasselbe geschieht durch wäßrige Auflösungen von Chlor und dann erzeugen sie mit den Barytsalzen weiße Niederschläge.

Unterschwefligsaure Salze.

(Hyposulphite, Dithionite.)

§. **358.** Beinahe alle unterschwefligsauren Salze sind löslich, mit Ausnahme des unterschwefligsauren Silberoxyds und Bleioxyds

welche fast unlöslich sind. Die Wärme zersetzt die unterschwefligsauren Alkalien in schwefelsaure Salze und in Schwefelalkalien. Die Chlorwasserstoffsäure und die Schwefelsäure verursachen in den Lösungen der unterschwefligsauren Salze eine Entwickelung von schwefligsaurem Gase und eine Ausscheidung von Schwefel; allein die Wirkung erfolgt nicht immer augenblicklich; häufig findet sie nur erst nach Verlauf einiger Zeit statt, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt.

Stark concentrirte Salpetersäure, Chlor und die Auflösungen der unterchlorigsauren Salze führen den ganzen Schwefel der unterschwefligsauren Salze in Schwefelsäure über.

Die unterschwefligsauren Salze geben mit Silbersalzen einen weißen Niederschlag, der sich jedoch bald schwärzt, weil er sich in Schwefelsilber verwandelt:

$$KO.S^2O^2 + AgO.NO^5 = KO.SO^3 + AgS + NO^5.$$

Die unterschwefligsauren Alkalien lösen leicht und in großer Menge Chlor-, Brom- und Jodsilber auf.

Die meisten Kennzeichen, welche wir soeben als charakteristische Merkmale der unterschwefligsauren Salze angeführt haben, gehören ebenfalls den Salzen der Trithionsäure, $KO.S^3O^4$, den Salzen der Tetrathionsäure $KO.S^4O^3$ und ebenso den Salzen der Pentathionsäure $KO.S^5O^5$ an. Letztere Salze jedoch sind bis jetzt noch zu wenig gekannt, als daß man ihnen Merkmale zuschreiben könnte, welche ihre gegenseitige Unterscheidung zulassen. Man muß bei ihnen seine Zuflucht zur chemischen Analyse nehmen.

§. **359.** Als Hauptresultat wissen wir also, daß alle Salze, welche durch die Sauerstoffsäure des Schwefels gebildet werden, Schwefelverbindungen geben, wenn man sie mit einem Gemenge aus Kohle und einem kohlensauren Alkali erhitzt, so daß das Product des Glühens, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Diese Eigenschaft unterscheidet sie von allen andern Salzen, welche durch Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildet werden. Man könnte sie jedoch noch mit den Schwefelmetallen und mit den Sulphosalzen verwechseln, allein letztere Verbindungen entwickeln unmittelbar Schwefelwasserstoffgas in Berührung mit den Säuren.

Die Salze, welche durch Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildet werden, unterscheiden sich untereinander durch folgende Merkmale; wenn man sie mit Schwefelsäure behandelt, so geben:

die schwefelsauren Salze keine Reaction;

die unterschwefelsauren Salze zeigen keine merkliche Einwirkung in der Kälte, in der Wärme jedoch entwickelt sich schweflige Säure;

mit den schwefligsauren Salzen findet eine Entwickelung von schwefligen Säuren statt, ohne Absatz von Schwefel;

mit den unterschwefligsauren Salzen, den trithionsauren, tetrathionsauren und pentathionsauren Salzen entwickelt sich schweflige Säure unter Abscheidung von mehr oder weniger Schwefel. Diese Einwirkung findet häufig nur erst dann statt, wenn man die Temperatur erhöht.

Phosphorsaure Salze.

(Phosphate.)

§. **360.** Die phosphorsauren Alkalien sind allein in Wasser löslich, alle anderen phosphorsauren Salze sind unlöslich, allein sie lösen sich leicht in einer sauren Flüssigkeit. Die löslichen phosphorsauren geben einen Niederschlag mit Barytsalze, allein dieser Niederschlag löst sich wieder auf, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure einsäuert.

Werden die phosphorsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so findet keine merkliche Einwirkung statt; sie unterscheiden sich dadurch sofort von denjenigen Salzen, welche in diesem Falle saure Dämpfe entwickeln.

Alle phosphorsauren Salze geben, wenn man sie in einer höheren Temperatur mit Kohle, Borsäure oder Kieselsäure behandelt, freien Phosphor.

Erhitzt man ein trockenes phosphorsaures Salz mit Kalium, so erhält man Phosphorkalium, welches in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Diese beiden Einwirkungen zeigen sich auch bei den Salzen, welche durch die anderen Sauerstoffsäuren des Phosphors gebildet werden.

Es ist leicht, aus einem unlöslichen phosphorsauren Salz lösliches phosphorsaures Alkali zu erhalten; es reicht hin, dasselbe mit

einer Lösung von kohlensaurem Alkali zu kochen. Man kann nachher in der Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure nachweisen. Man übersättigt zu diesem Zweck die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure, worauf man sich überzeugt, daß die Lösung durch Barytsalze nicht gefüllt wird; neutralisirt man jedoch die Säure durch Ammoniak, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Die neutrale Flüssigkeit gibt gleichfalls einen weißen Niederschlag mit den Bleisalzen. Man erkennt übrigens das phosphorsaure Bleioxyd leicht dadurch, daß es, vor dem Löthrohre zu einer Kugel geschmolzen, beim Erstarren mit Krystallflächen facettirt erscheint.

Phosphorigsaure Salze.

(Phosphite.)

§. **361.** Die phosphorigsauren Alkalien sind allein in Wasser löslich. In der Hitze zersetzen sich alle phosphorigsauren Salze; sie geben als Rückstand phosphorsaures Salz, während sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Die phosphorigsauren Salze werden durch Chlor und durch Salpetersäure in phosphorsaure Salze verwandelt.

Die phosphorigsauren Salze besitzen das Vermögen, eine gewisse Anzahl von Metalloxyden zu reduciren, unter andern die Oxyde des Silbers und Quecksilbers; die Einwirkung ist leichter, wenn man die Flüssigkeit ansäuert. Rothes Quecksilberoxyd, mit der Lösung eines phosphorigsauren Salzes erhitzt, zu welchem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gefügt hat, verwandelt sich in ein schwarzes Pulver von metallischem Quecksilber.

Unterphosphorigsaure Salze.

(Hypophosphite.)

§. **362.** Die unterphosphorigsauren Salze zeigen in ihren Reactionen viel Analogie mit denen der phosphorigsauren Salze. Sie zersetzen sich durch Wärme, wobei sie unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas phosphorsaure Salze geben. Die Salpetersäure und das Chlor verwandeln dieselben in phosphorsaure Salze.

Die unterphosphorigsauren Salze unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen dadurch, daß sie in keinem Falle mit den Barytsalzen einen Niederschlag geben, während die phosphorigsauren Salze, wenn sie vollkommen neutral sind, Barytsalze niederschlagen.

Arseniksaure Salze.

(Arseniate.)

§. 363. Die arseniksauren Alkalien sind nur in Wasser löslich, während die arseniksauren Salze aller übrigen Metalloxyde unlöslich sind, jedoch leicht in überschüssiger Säure aufgelöst werden können.

Jedes arseniksaure Salz gibt, wenn man es in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre mit Borsäure oder mit Kohle erhitzt, sublimirten Arsenik, welcher sich im obern Theil der Röhre ansetzt und einen spiegelnden Ring gibt.

Die Auflösungen der arseniksauren Salze geben, in einen Apparat gebracht, in welchem sich durch die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, Arsenikwasserstoffgas, welches zugleich mit dem Wasserstoffgase frei wird. Läßt man dieses Gasgemenge durch eine rothglühende Röhre streichen, so zersetzt sich das Arsenikwasserstoffgas (§. 120) und das Arsenik bildet im vorderen Theil der Röhre einen spiegelnden Ring. Entzündet man im Gegentheil das Gasgemenge bei seinem Ausströmen aus der zu einer feinen Spitze ausgezogenen Entwickelungsröhre, so erhält man eine bläulichweiße Flamme, aus welcher weißer Rauch von arseniger Säure emporsteigt und es setzen sich spiegelnde Flecke von metallischem Arsenik ab, wenn man ein kaltes Porzellanschälchen unmittelbar über die Flamme hält. Durch diese Erscheinungen lassen sich die geringsten Mengen von arseniksaurem Kali leicht erkennen, welche übrigens bei der Untersuchung löslicher Arsenikverbindungen hervorgerufen werden können; man benutzt dieselben immer bei Arsenikvergiftungen zum Nachweis des Arseniks. Der Apparat führt den Namen: Marsch'scher Apparat.

Die Lösungen der arseniksauren Salze geben mit dem salpetersauren Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, welcher sich leicht

in einem Ueberschuß von Säure löst, so daß dieser Niederschlag sich nur in vollkommen neutralen Flüssigkeiten bildet.

Die löslichen arsenikſauren Salze geben einen gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas, allein es bedarf häufig längere Zeit, damit dieser Niederschlag erscheine.

Arsenigsaure Salze.

(Arsenite.)

§. 364. Die arsenigsauren Salze geben, mit Kohle und Borsäure erhitzt, sublimirten Arsenik. In dem Marsch'schen Apparat behandelt erzeugen sie Arsenikflecke.

Gießt man eine Säure in die concentrirte Lösung eines arsenigsauren Alkalis, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arseniger Säure. Die aufgelösten arsenigsauren Salze schlagen die Silbersalze gelb und die Kupfersalze grün nieder, allein die Flüsigkeiten müssen vollkommen neutral sein, denn die unlöslichen arsenigsauren Salze lösen sich leicht in einem Ueberschuß der Säure.

Das Schwefelwasserstoffgas erzeugt in den Auflösungen der arsenigsauren Salze einen reichlichen Niederschlag von gelber Farbe, der in einem Ueberschuß von Säuren unlöslich ist, sich jedoch leicht in Ammoniak löst. Dieser Niederschlag bildet sich augenblicklich, während er sich bei den arsenigsauren Salzen nur erst nach Verlauf einiger Zeit ausscheidet.

Werden die arsenigsauren Salze mit Salpetersäure erhitzt, so verwandeln sie sich in arseniksaure Salze und es findet eine Entwickelung braunrother Dämpfe statt. Die arseniksauren Salze zeigen nichts ähnliches, sie werden nicht durch oxydirende Körper verändert.

Kohlensaure Salze.

(Carbonate.)

§. 365. Die kohlensauren Alkalien sind die einzigen löslichen kohlensauren Salze; sie sind auch die einzigen, welche durch die Wärme allein nicht zersetzt werden können. Alle übrigen kohlensauren Salze verlieren in einer mehr oder weniger hohen Temperatur ihre Kohlensäure vollständig. Alle kohlensauren Salze werden ohne Ausnahme

zersetzt, wenn man sie mit Kohle gemengt in sehr hoher Temperatur erhitzt; es entwickelt sich Kohlenoxydgas.

Läßt man Phosphordämpfe über ein kohlensaures Alkali in der Rothglühhitze streichen, so wird die Kohlensäure vollständig zersetzt, es scheidet sich Kohlenstoff aus, welcher die Masse schwarz färbt.

Behandelt man die kohlensauren Salze mit einer Säure, so brausen sie lebhaft auf, welches Aufbrausen von einer Kohlensäureentwickelung herrührt. Diese Reaction ist für diese Klasse von Salzen sehr charakteristisch; denn die Kohlensäure läßt sich leicht durch die Eigenschaft erkennen, ohne Geruch und ohne Geschmack zu sein und aus Kalkwasser kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Diese Reaction reicht schon allein hin, um die kohlensauren Salze von allen andern Salzen zu unterscheiden.

Borsaure Salze.

(Borate.)

§. **366.** Nur die borsauren Alkalien sind löslich; alle andern Salze dieser Säure sind unlöslich. Setzt man sie einer hohen Temperatur aus, so schmelzen sie und geben farblose Gläser, wenn die Metalloxyde, welche mit der Borsäure verbunden, selbst farblos sind. Diese Gläser sind im Gegentheil gefärbt, wenn die Metalloxyde selbst farbige sind.

Die Kohle wirkt sehr schwierig auf die borsauren Salze ein; einige borsaure Salze werden jedoch durch diesen Körper in sehr hoher Temperatur zersetzt und geben dann Bormetalle.

Die Schwefelsäure, Salpetersäure und die Chlorwasserstoffsäure zersetzen die borsauren Salze auf nassem Wege und lassen die Borsäure frei werden. Befindet sich das borsaure Salz in sehr concentrirter Lösung, so scheidet sich die Borsäure in Form kleiner Krystallblättchen aus, an denen sich dann leicht die charakteristischen Eigenschaften der Borsäure nachweisen lassen. Die Borsäure verdrängt im Gegentheil die Säuren auf trockenem Wege.

Erhitzt man ein Gemenge aus irgend einem borsauren Salze und Flußspath mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Fluorborgas, welches man leicht an seinen weißen dicken Dämpfen erkennt,

die es an der Luft verbreitet, und nach der Art und Weise, in der es sich in Berührung mit Wasser zersetzt (§. 211).

Kieselsaure Salze.
(Silicate.)

§. 367. Die meisten Silicate sind unlöslich. Nur die kieselsauren Alkalien lösen sich in Wasser, wenn ein großer Ueberschuß der Base vorhanden ist. Diejenigen Silicate, welche durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet, sind leicht zu erkennen. Wenn man sie mit diesen Säuren erhitzt, so scheidet sich die Kieselsäure als eine farblose, durchsichtige Gallerte aus, welche zu einem unlöslichen weißen Pulver trocknet; sammelt man sie auf einem Filter, so ist es leicht, ihre charakteristischen Eigenschaften nachzuweisen. Diejenigen Silicate, welche von den Säuren nicht zersetzt werden, können leicht in zersetzbare Silicate umgewandelt werden; es reicht hin, sie in einem Platintiegel mit dem drei- oder vierfachen Gewichte kohlensaurem Natron zu schmelzen. Man erhält hierdurch ein vielbasischeres Salz, welches eine große Quantität alkalischer Substanz gemengt enthält, und welches leicht und vollständig von der Säure zersetzt wird, wobei ein Rückstand von gelatinöser Kieselsäure verbleibt.

Die Silicate schmelzen im Allgemeinen in der Hitze, allein einige, wie die kieselsaure Thonerde und der kieselsaure Kalk, bedürfen hierzu die höchsten Temperaturen. Die Kohle reducirt in sehr hoher Temperatur einige Silicate und es scheidet sich gewöhnlich nur ein Theil des Metalles hierbei aus, während ein Silicat zurückbleibt, welches reicher an Säure ist. Die Silicate, welche sich theilweise durch die Kohle zersetzen, sind diejenigen, welche leicht reducirbare Metalloxyde enthalten.

Erhitzt man Silicate in einem Gefäß von Blei oder Platin mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Fluorsiliciumgas (§. 213), welches an der Luft raucht und sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt.

Schwefelsalze.
(Sulphosalze.)

§. 368. Die Schwefelsalze entwickeln, wenn sie durch starke aber nicht oxydirende Säuren, wie durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure, zersetzt werden, Schwefelwasserstoffgas und die Sulphosäure oder das Sulphid scheidet sich aus. Da die meisten Sulphide im Wasser unlöslich sind, so kann man an ihren Niederschlägen ihre charakteristischen Merkmale nachweisen.

So entwickelt das Kaliumkohlensulphid (Sulphocarbonat des Einfach-Schwefelkalium, das dem kohlensauren Kali entsprechende Schwefelsalz) Schwefelwasserstoffgas und es scheidet sich flüssiges Kohlensulphid aus:

$$KS.CS^2 + HCl = KCl + HS + CS^2.$$

Das Kaliumarseniksulphid entwickelt auf ähnliche Weise Schwefelwasserstoffsäure, während sich Arseniksulphid in Form eines gelben Pulvers niederschlägt:

$$KS.AsS^5 + HCl = KCl + HS + AsS^5.$$

Bei dem Kaliumwasserstoffsulphid findet eine analoge Zersetzung statt, allein es entweicht nur Schwefelwasserstoffgas, dessen eine Hälfte von der Zersetzung des Schwefelkaliums herrührt, während die andere Hälfte das ausgeschiedene Sulphid ist. Nach dieser Reaction ist das Kaliumwasserstoffsulphid vom Schwefelkalium nicht zu unterscheiden und man muß seine Zuflucht zu folgender Reaction nehmen: die Monosulphorete der Metalle, der Alkalien und der alkalischen Erden sind es allein, welche die Rolle der Basen gegen die Schwefelwasserstoffsäure spielen; wenn man also in eine Auflösung des Kaliumwasserstoffsulphids eine Auflösung eines Metallsalzes, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd bringt, so findet eine doppelte Zersetzung statt; es bildet sich schwefelsaures Kali und Einfach-Schwefelkupfer (Kupfermonosulphoret). Da aber letzteres Sulphoret gegen Schwefelwasserstoffsäure HS nicht die Rolle einer Säure spielt, so wird dieses Sulphoret frei und es entwickelt sich folglich die Schwefelwasserstoffsäure gasförmig:

$$KS.HS + CuO.SO^3 = KO.SO^3 + CuS + HS.$$

Gießt man im Gegentheil eine Auflösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd in die Lösung eines Monosulphurets, so bildet sich ebenfalls ein Niederschlag von Kupfersulphuret, allein es entwickelt sich kein Schwefelwasserstoffgas:

$$KS + CuO.SO^3 = KOSO^3 + CuS.$$

Damit aber Letzteres genau sich so verhalte, ist es nöthig, daß die Auflösung des Metallsalzes keinen Ueberschuß von Säure enthält, denn diese Säure würde einen Theil des Monosulphurets zersetzen und eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas veranlassen.

Die Monosulphurete und die Wasserstoffsulphidsalze unterscheiden sich übrigens von den Polysulphureten dadurch, daß sie nicht wie letztere Schwefel ausscheiden, wenn man sie mit Säuren zersetzt.

Spezielle Betrachtung der Metalle.

§. 369. Bei der speziellen Betrachtung der wichtigsten Metalle, welche wir hier beginnen, befolgen wir dieselbe Eintheilung, welche wir oben (§. 244) aufgestellt haben, nämlich: in Metalle, welche zu leicht oxydirbar sind, als daß sie in metallischem Zustande angewandt werden könnten, und in Metalle, welche sich an der Luft lange genug unverändert erhalten, so daß ihre Veränderung kein Hinderniß zur Benutzung ist.

Wir wollen in der ersten Klasse drei Unterabtheilungen bilden:

1) Die Metalle der Alkalien; sie umfaßt:

Kali, Natron, Lithium.

Den Namen Metalle der Alkalien hatte man ihnen gegeben, weil ihre Oxyde schon seit langer Zeit Alkalien genannt werden.

2) Die Metalle der alkalischen Erden, deren Oxyde sowohl die Eigenschaften der Alkalien als die der Oxyde der folgenden Klasse, der Erden, besitzen. Diese sind:

Baryum, Calcium, Glycium.
Strontium, Magnesium,

3) Die Metalle der Erden, so genannt, weil ihre Oxyde schon seit langer Zeit den Namen Erden führen. Diese sind:

Aluminium,	Ytrium,	Lantan,
Circonium,	Terbium,	Didym,
Thorium,	Cerium,	Erbium.

I. Metalle der Alkalien.

I. Kalium.

Aequivalent = 490,0.

§. 370. Das Kalium ist ein auf der Erdoberfläche sehr verbreitetes Metall, allein es kommt nur in Verbindung mit anderen Körpern vor. Ein großer Theil der Mineralien, aus denen die krystallinischen Felsarten zusammengesetzt sind, wie z. B. Feldspath, Glimmer u. s. w. enthalten kieselsaures Kali. Die Trümmer dieser Felsen, den Einflüssen des Wassers und der Atmosphärilien unterliegend, bilden unsere Sedimentgesteine. Sie haben zum größten Theil ihr Kali verloren und enthalten nur noch eine geringe Menge davon, wie man durch die chemische Analyse mit aller Evidenz nachweisen kann. Die Kalisalze sind ein nothwendiges Element für die Entwickelung der Pflanzen, von welchen sie nach und nach dem Boden und dem Dünger entzogen werden. Die Asche, welche diese Pflanzen nach ihrer Verbrennung hinterlassen, liefert den größten Theil der in den Künsten und Gewerben verbrauchten Kalisalze.

Das Kalium zeigt, je nach der Temperatur, eine sehr verschiedene Consistenz. Unter 0° ist es etwas spröde und sein Bruch zeigt Spuren von krystallinischer Structur. Bei 15° ist es weich, läßt sich kneten und leicht mit dem Messer schneiden. Auf frischer Schnittfläche zeigt es die Farbe und den Glanz des Silbers, allein dieser Glanz erhält sich nur wenige Augenblicke, denn das Kalium verbindet sich sofort mit dem Sauerstoff der Luft und seine Oberfläche wird matt. Bei 55° wird das Kalium vollständig flüssig, es gleicht alsdann dem Quecksilber. Bei Rothglühhitze destillirt es endlich und gibt ein Gas von schöner, smaragdgrüner Farbe.

Die Dichtigkeit des Kaliums ist bei 15° nicht höher als 0,865 gefunden worden; sie ist folglich geringer als die des Wassers.

Das Kalium oxydirt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sehr schnell, seine Oberfläche bedeckt sich alsdann mit Kaliumoxydhydrat oder Kali. Allein es bedarf einer ziemlich langen Zeit, ehe diese Umänderung bis in die Mitte einer etwas größeren Kaliumkugel vorgedrungen ist. Erhitzt man das Kalium in Berührung mit der Luft, so fängt es Feuer und verbrennt mit violetter Farbe.

Das Kalium zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffgasentwickelung. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so sieht man es auf der Oberfläche desselben in der Gestalt einer kleinen, glänzenden Kugel umherfahren, welche sehr schnell ihr Volum vermindert und mit einer kleinen, violetten Flamme begleitet ist, die von der Verbrennung des sich entwickelten Wasserstoffgases herrührt. Im Augenblicke, wo die Verbrennung aufhört, zerspringt das kleine Kügelchen und seine Bruchstücke werden nach allen Seiten hingeschleudert. Man muß bei Ausführung dieses Versuches das Wasser in eine große, etwas tiefe Glocke bringen (Fig. 116), um zu verhindern, daß die schließlich umhergeschleuderten Kaliumfragmente nicht etwa die Augen treffen, denn sie würden schwere Zufälle veranlassen. Nach dem Versuche findet man, daß das Wasser alkalisch geworden ist und geröthete Lackmustinctur ziemlich stark bläuet.

Fig. 116.



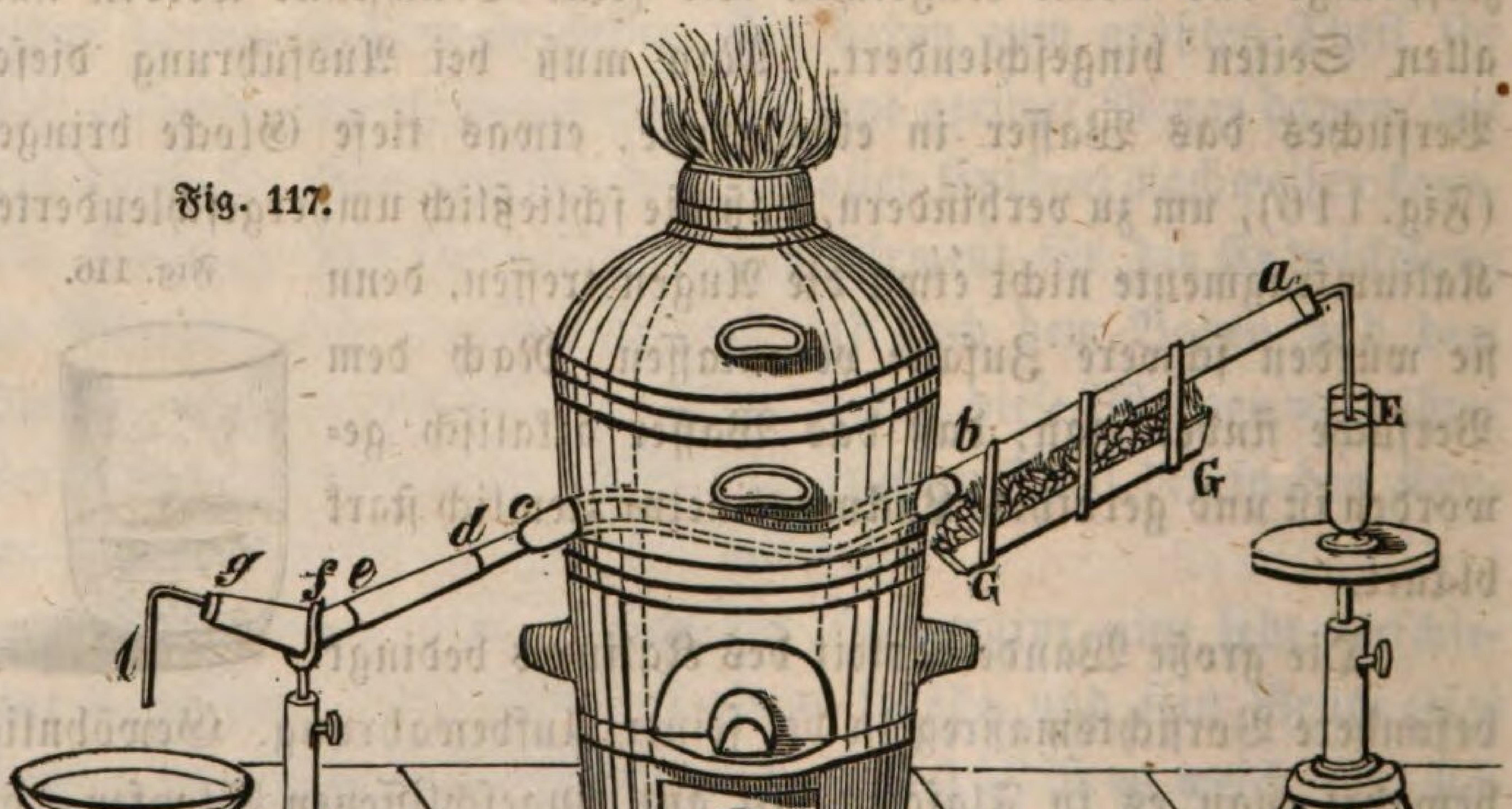
Die große Wandelbarkeit des Kaliums bedingt besondere Vorsichtsmaßregeln bei seiner Aufbewahrung. Gewöhnlich bewahrt man es in Flaschen mit gut eingeschliffenen Stopfen, die beinahe ganz mit Steinöl gefüllt sind. Dieses Oel ist eine Verbindung von Kohlen- und Wasserstoff, welche vom Kalium nicht angegriffen wird.

Das Kalium ist einer von den Körpern, welche die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen. Man bedient sich deshalb immer desselben, wenn man oxydirten Substanzen ihren Sauerstoff entziehen will.

Wir haben gesehen (§. 80), daß man das Bor durch Zersetzung der Borsäure mittelst Kalium darstellt. Wir haben bei der Analyse des Stickoxyduls und des Stickoxyds (§. 133 und 136) diese Gase durch Kalium zersetzt.. Einige Körper können jedoch in einer hohen Temperatur dem Kaliumoxyd seinen Sauerstoff entziehen und Kalium frei machen; so z. B. das Eisen, wenn man es zur Weißgluth erhitzt. In dunkler Rothglühhitze wird das Kohlenoxydgas durch Kalium zersetzt, allein in höherer Temperatur, in der Weißglühhitze, entzieht der Kohlenstoff dem Kaliumoxyd Sauerstoff. Man benutzt diese Eigenschaft bei der Darstellung des Kaliums.

§. 371. Das Kalium wurde zuerst*) durch Zersetzung des Kalihydrats mittelst einer kräftigen galvanischen Säule isolirt erhalten. Kurze Zeit nachher glückte es, größere Mengen von Kalium durch Zersetzung der Kalidämpfe mittelst Eisen in starker Weißgluth zu erhalten. Die Fig. 117 stellt den Apparat dar, dessen man sich zu diesem Zwecke **) bediente.

Fig. 117.



Ein Flintenrohr *abc* wird so gebogen, daß es die in Fig. 117 eingetheilte Gestalt erhält. Da dieses Fintenrohr in der Länge von *bc* einer sehr großen Temperatur in einem Ofen ausgesetzt werden muß, welcher möglichst stark zieht, so würde seine Oberfläche sich sehr

*) Davy hat zuerst das Kalium im Jahre 1817 nach dieser Methode dargestellt.
**) Diese zweite Methode rührt von Gay Lussac und Thenard her.

schnell oxydiren und dasselbe sehr bald unbrauchbar werden, wenn man seine Oberfläche nicht mit einem feuerfesten Lutum umgäbe, von welchem es vollständig bedeckt wird. Dieses Lutum besteht aus 3—4 Theilen Sand und 1 Theil Töpferthon; man wendet dasselbe in Form eines weichen Teiges an und beschlägt damit das Flintenrohr mit einer Dicke von 1 bis 2 Centimeter, worauf man es langsam zuerst in der Luft und dann im Feuer trocknet. Die Sprünge, welche während des Trocknens auf der Länge *bc* sich gebildet haben, müssen genau mit etwas Töpferthon ausgebessert werden. Das Flintenrohr wird mit frischen, noch glänzende Oberfläche zeigenden Eisendrehspänen oder mit kleinen Bündeln von rostfreiem Eisenoxyd gefüllt; in den obern Theil des Rohres *ab* bringt man Stückchen von Kali, worauf man das Rohr in einen Reverberirofen einlegt. Das Rohr wird an dem einen Ende *a* mit einem Korke verschlossen, in welchen eine Röhre mündet, die in das mit Quecksilber gefüllte Reagenzglas *E* taucht. Unter dem Theile *ab* des Flintenrohrs ist ein Kohlenbecken *GG* aus Draht oder Eisenblech aufgehängt.

Das andere Ende *c* des Flintenrohres mündet in eine kupferne Vorlage *deg*, welche aus zwei Stückchen *de* und *fg* besteht, die in einander eingeschliffen sind. In den untern Theil *ge* bringt man Steinöl, um darin das Kalium zu sammeln. Eine Röhre *t* gestattet den Austritt des Gases, welches sich während der Operation entwickelt.

Ist der Apparat gehörig zusammengestellt, so füllt man den Ofen mit Kohlen, und da der natürliche Luftzug keine hinreichend hohe Temperatur geben würde, so verstärkt man die Verbrennung mittelst eines kräftigen Blasebalges, dessen Düse man in die Thüre des Ofens münden läßt, und verschließt die noch vorhandenen Lücken, mit Thon und Bruchstücken von Backsteinen.

Ist der Theil *bc* der Röhre stark weißglühend geworden, so bringt man nach und nach glühende Kohlen in das Kohlenbecken *GG'*, um das im Theile *ab* des Rohres enthaltene Kalihydrat langsam in Fluß zu bringen. Das geschmolzene Kali fließt in den weißglühenden Theil *bc* hinab, woselbst es dem Eisen in hoher Temperatur begegnet. Die Zersetzung des Wassers und des Kalioxydes findet zu

gleicher Zeit statt: das Eisen verwandelt sich in Eisenoxyd, das dampfförmige Kalium wird durch den Strom des Wasserstoffgases mit fortgeführt und verdichtet sich in dem Recipienten *g e*.

Nicht selten tritt der Fall ein, daß sich die Mündung *c* während der Operation verstopft. Würden die Gase alsdann nicht einen andern leichten Ausweg finden, so würden sie sich einen Ausweg an irgend einer Verbindungsstelle der verschiedenen Theile des Apparats mit Gewalt bahnen und dadurch den Apparat unbrauchbar machen. Die Entwickelungsröhre *a E* begegnet diesem Uebelstande. Man bemerkt augenblicklich, wann die Oeffnung *c* verstopft ist, indem alsdann die Gase durch das Quecksilber im Reagenzglase *E* entweichen.

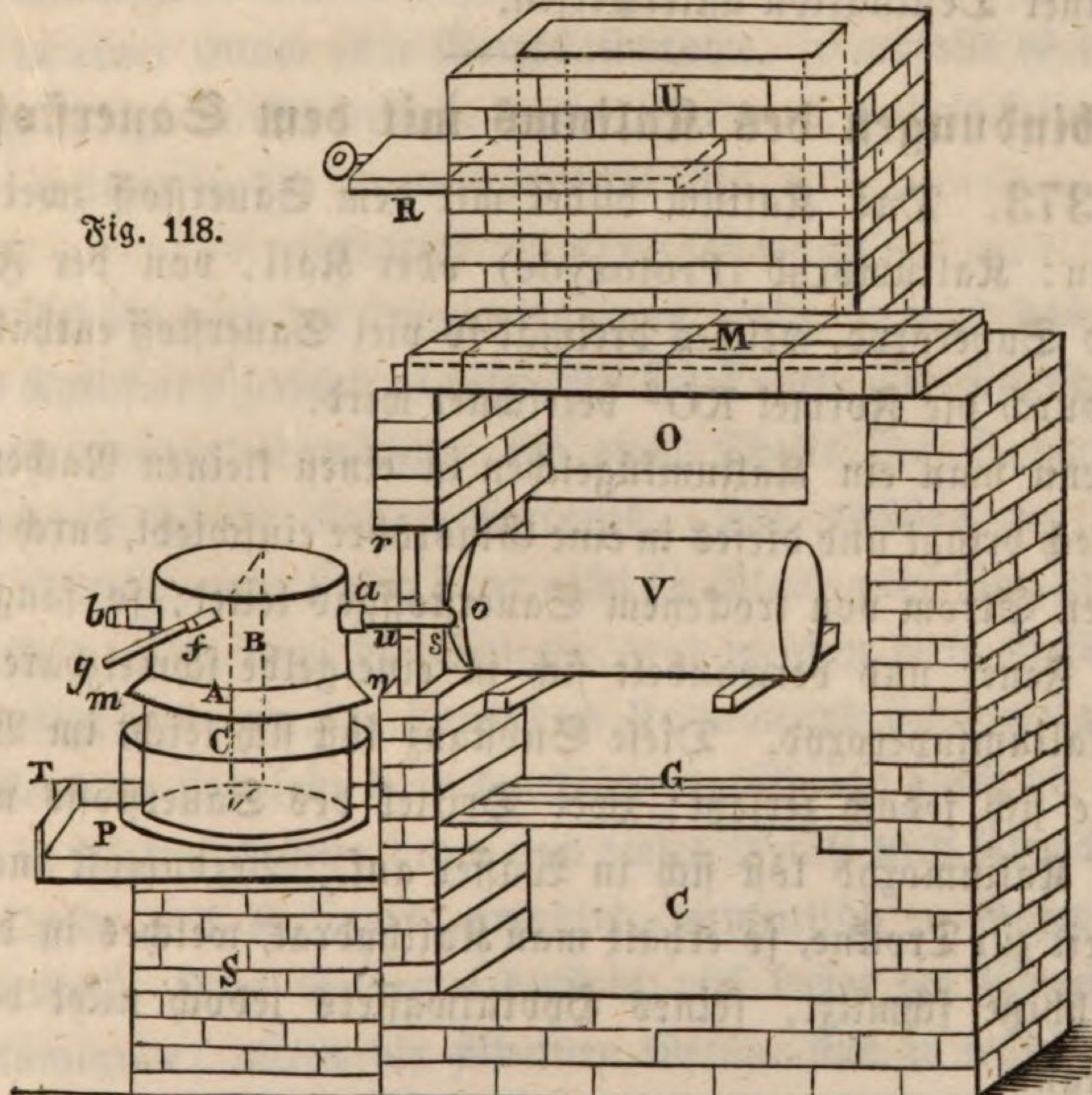
§. 372. Man stellt gegenwärtig *) das Kalium durch Zersetzung des kohlensauren Kalis mittelst Kohle in sehr hoher Temperatur dar und erhält auf diese Weise leicht viel größere Mengen Kalium, als nach den alten Methoden. Es ist wesentlich, daß das kohlensaure Kali so innig wie möglich mit Kohle gemengt sei. Man erhält ein unvollkommenes Gemenge, wenn man kohlensaures Kali mit Kohle mechanisch vermengt, und da dieses kohlensaure Salz viel früher schmilzt, als die Temperatur zu seiner Zersetzung durch Kohle hoch genug ist, so schwimmt die leichte Kohle auf der Oberfläche und das Gemenge der beiden Substanzen ist gestört. Man erhält im Gegentheile eine sehr innige Mengung von kohlensaurem Kali mit Kohle, wenn man gewisse Salze des Kalis mit organischen Säuren durch die Wärme zersetzt. Das doppeltweinsaure Kali eignet sich zu diesem Zwecke ganz vollkommen; es hinterläßt viel Kohle und man findet es zu ermäßigten Preisen im Handel, wenn man dasselbe im Zustande von unreinem doppeltweinsaurem Kali oder als rohen Weinstein anwendet.

Der calcinirte Weinstein wird mit gröblich zerstoßenen Kohlen gemengt und so in eine schmiedeeiserne Flasche gebracht, welche in ihrem Halse mit einem eisernen Ansatz versehen ist. Diese Flasche wird in einen Ofen (Fig. 118), gebracht, und ihr Ansatz, welcher aus der Wandung des Ofens hervorragt, mündet in eine gut abge-

*) Dieser Apparat wurde von Brunner erdacht.

kühlte Vorlage, welche Steinöl enthält, um das destillirte Kalium vor der Berührung mit Luft zu schützen. Man erhöht nach und nach die Temperatur und treibt dieselbe zuletzt so hoch wie möglich.

Fig. 118.



Die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Kali beginnt bald und es entwickelt sich reichlich Kohlenoxydgas durch die Röhre *fg*; das frei gewordene Kalium verflüchtigt sich und wird in der Vorlage verdichtet, in welcher es unter das Steinöl zu Boden sinkt.

Die Operation ist beendet, wenn sich kein Gas mehr entwickelt; man nimmt alsdann die Vorlage ab. Das Kalium befindet sich in Form von unregelmäßigen Kugeln mit verschiedenen zufälligen Substanzen verunreinigt darin vor. Man entfernt diese mittelst Filtration durch Leinwand. Diese Filtration muß unter Steinöl, welches auf ungefähr 60° erhitzt ist, stattfinden. Man bringt das unreine Kalium in Leinwand, welche zu einem Säckchen zusammengebunden ist; dieses Säckchen wird in ein mit Steinöl gefülltes Gefäß getaucht und mit einer eisernen Zange ausgedrückt; das Kalium filtrirt alsdann in Gestalt metallischer Kugeln durch die Leinwand und fällt

im Steinöl zu Boden, wo es sich zu größeren Kugeln vereinigt. Die fremdartigen Substanzen bleiben in der Leinwand zurück.

Um das Kalium vollständig rein zu erhalten, muß man es von Neuem einer Destillation unterwerfen.

Verbindungen des Kaliums mit dem Sauerstoff.

§. **373.** Das Kalium bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen: Kaliumoxyd (Protoxyde) oder Kali, von der Formel KO, und Superoxyd, welches dreimal so viel Sauerstoff enthält und folglich durch die Formel KO^3 bezeichnet wird.

Wenn man ein Kaliumkügelchen in einen kleinen Nachen von Silberblech bringt und dieses in eine Glasröhre einschiebt, durch welche man einen Strom von trockenem Sauerstoffgas leitet, so fängt das Kalium Feuer und verwandelt sich in eine gelbe schmelzbare Substanz: Kaliumsuperoxyd. Diese Substanz löst sich leicht im Wasser, wobei sie sich jedoch zersetzt; zwei Drittel des Sauerstoffs werden frei und Kaliumoxyd löst sich in Wasser auf. Verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man Kalihydrat, welches in dunkler Rothglühhitze schmilzt, seines Hydratwassers jedoch nicht beraubt werden kann.

Die Darstellung des wasserfreien Kalis ist mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft. Um es zu erhalten, verwandelt man eine unbestimmte Gewichtsmenge Kalium in Kaliumsuperoxyd durch Erhitzen in einem Silberschiffchen in einem Strom von Sauerstoffgas, alsdann bringt man in dasselbe Schiffchen eine neue Menge Kalium, welche doppelt so groß ist als die, welche in Superoxyd verwandelt wurde, worauf man das Silberschiffchen in derselben Röhre erhitzt und einen Strom von Stickgas durchleitet:

$$KO^3 + 2K = 3KO.$$

Man kann es gleichfalls erhalten, wenn man ein bestimmtes Gewicht Kaliumoxydhydrat oder Kali $KO + HO$ mit einer Menge Kalium erhitzt, welche ebenso groß ist, als die im Kali enthaltene; der Wasserstoff des Wassers wird in Freiheit gesetzt, und es bilden sich 2 Aequivalent Kaliumoxyd:

$$KO.HO + K = 2KO + H.$$

Es glückt nicht, das Kaliumoxyd durch Zersetzung des salpetersauren Kalis in der Wärme zu erhalten, eine Methode, durch welche man eine große Zahl wasserfreier Oxyde erhält, z. B. Baryumoxyd, Strontiumoxyd, Calciumoxyd u. s. w. Erhitzt man salpetersaures Kali in einer Glas- oder Porzellanretorte, so zerfällt es bei dunkler Rothglühhitze in Sauerstoff, welcher frei wird, und in salpetrigsaures Kali, welches in der Retorte zurückbleibt:

$$KO.NO^5 = KO.NO^3 + 2O.$$

Erhöht man die Temperatur noch mehr, so wird das salpetrigsaure Kali selbst zersetzt, es entwickelt sich Sauer- und Stickstoff; allein das Kaliumoxyd bemächtigt sich eines Theils des Sauerstoffs und verwandelt sich in Kaliumsuperoxyd. Die vollständige Zersetzung des salpetrigsauren Kalis kann nicht in Glas- oder Porzellangefäßen bewirkt werden, denn die Silicate, aus welchen diese Gefäße zusammengesetzt sind, werden durch das Kaliumoxyd stark angegriffen und die Retorten sind sehr bald durchlöchert. Ebenso glückt die Zersetzung nicht in Platingefäßen; denn auch dieses Metall wird sehr schnell durch die Oxyde des Kaliums corrodirt, namentlich in Gegenwart von Sauerstoff. Das Silber widersteht viel besser der Einwirkung der Kaliumoxyde; allein die silbernen Gefäße sind zu leicht schmelzbar, als daß man sich derselben zur vollständigen Zersetzung des salpetersauren Kalis bedienen könnte.

Wir werden bald sehen, daß man das Kaliumoxydhydrat sehr leicht in großer Menge erhalten kann, und daß es eine der nützlichsten Substanzen in unseren Laboratorien ist.

Von den beiden Verbindungen des Kaliums mit dem Sauerstoff spielt nur die eine, das Kaliumoxyd, die Rolle der Base, welches die kräftigste aller Basen ist. Man kennt gegenwärtig keine Verbindung, welche durch das Superoxyd gebildet wird, und es ist dieses Oxyd im Allgemeinen überhaupt von geringem Interesse. Es zersetzt sich augenblicklich in Berührung mit Wasser und Säuren, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und ein Kaliumoxydsalz gebildet wird.

Salze des Kaliumoxydes oder Kalisalze.

Verbindung des Kaliumoxyds mit dem Wasser.

§. 374. Das Kaliumoxyd oder das Kali bildet mit dem Wasser zwei bestimmte Verbindungen oder Hydrate: nämlich ein Monohydrat von der Formel KO + HO, oder KO.HO, und ein Pentahydrat KO + 5 HO.

Wird das Kalium durch Wasser zersetzt, so bildet sich Kalihydrat KO + HO, welches im Wasser aufgelöst bleibt. Dasselbe Hydrat erzeugt sich, wenn man ein Kalisalz durch eine starke Base zersetzt, welche mit der Säure des Salzes ein unlösliches Salz gibt. Nach letzterer Methode ist man gewohnt, die Kalihydrate darzustellen, welche sehr wichtige Reagenzien sind. Man zersetzt zu diesem Zwecke kohlensaures Kali durch Kalk; es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und das Kali bleibt in der Flüssigkeit im Hydratzustande.

Man löst 1 Theil kohlensaures Kali in 10 Theilen Wasser. Löst sich das kohlensaure Kali nicht darin ohne Rückstand auf, so geschieht dies, weil es unrein ist, und man überläßt die Flüssigkeit der Ruhe; man gießt sie hierauf in einen sehr reinen blanken gußeisernen Kessel, in welchem man sie zum Kochen erwärmt. Es wird in kleinen Portionen gelöschter und in Wasser vertheilter Kalk in die Flüssigkeit gebracht, so daß dieselbe unter fortwährendem Kochen nach und nach ungefähr 8 Theile Kalk enthält. Alsdann nimmt man mit einer Pipette eine kleine Probe aus der Flüssigkeit und gießt dieselbe in einen kleinen Cylinder; man läßt einige Augenblicke vorübergehen, damit die in der Flüssigkeit suspendirten Substanzen zu Boden sinken, alsdann gießt man etwas von der klaren Flüssigkeit in ein Probirglas und setzt Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuß hinzu. War alles kohlensaure Kali bereits in Kalihydrat verwandelt, so darf kein Aufbrausen stattfinden. Erfolgt jedoch ein lebhaftes Aufbrausen, so muß man das Kochen einige Zeit lang fortsetzen, und wenn es nothwendig, von Neuem kleine Mengen Kalk hinzufügen, bis man kein Aufbrausen mehr in einer auf beschriebene Weise entnommenen Probe bemerkt. Man entfernt hierauf das Feuer unter dem Kessel und läßt

die Flüssigkeit sich ruhig abklären, wobei man jedoch den Kessel wohl verschlossen halten muß, damit das Kali nicht Kohlensäure aus der Luft anziehen könne. Will man das Kali flüssig aufbewahren, so zieht man die Flüssigkeit mit einem Heber ab und bewahrt sie in Glasfläschen auf, die mit gut eingeriebenen Stöpseln versehen sind.

Will man im Gegentheil das Kali im festen Zustande erhalten, so verdampft man die Flüssigkeit so schnell als möglich in einem kupfernen oder besser in einem silbernen Kessel. Es ist gut, die Flüssigkeit im lebhaften Sieden zu erhalten, damit die fortwährend sich entwickelnden Dämpfe das Kali vor Berührung mit der Luft schützen, aus welcher es Kohlensäure anziehen würde. Zuletzt steigert man die Hitze bis zu dunkler Rothgluth; das Kalihydrat KO.HO, welches alsdann übrig bleibt, schmilzt zu einer Flüssigkeit von ölartiger Consistenz. Es bildet sich eine geringe Menge kohlensaures Kali während des Abdampfens, welches, da es nur in einer viel höheren Temperatur schmilzt, auf der Oberfläche des Hydrats schwimmt und einen Schaum bildet, den man leicht mit einem Schaumlöffel entfernen kann. Man gießt hierauf das geschmolzene Kalihydrat auf eine Kupferplatte aus, auf der es sogleich erstarrt. Man zerschlägt das erhärtete Kali in kleine Stücke und bewahrt es so in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Das auf diese Weise bereitete Kalihydrat führt im Handel den Namen geschmolzenes Kali. Hat man gereinigtes kohlensaures Kali angewendet und die Darstellung mit entsprechender Sorgfalt ausgeführt, so ist das Product beinahe rein. Allein sehr selten ist dies der Fall bei dem geschmolzenen Kali, wie es im Handel vorkommt. Das kohlensaure Kali, welches zu seiner Darstellung gedient hat, enthält gewöhnlich schwefel- und kieselsaures Kali so wie Chlorkalium; außerdem ist die Zersetzung des kohlensauren Kalis vollständig.

§. 375. Um das geschmolze Kalihydrat zu reinigen, erhitzt man es mäßig mit möglichst concentrirtem Alkohol; das kaustische Kali löst sich in Alkohol auf und es bildet sich am Boden der Flasche ein krystallinischer Absatz, welcher hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali und aus Chlorkalium besteht. Eine syrupartige Flüssigkeitschicht

lagert auf diesem krystallinischen Absatze; sie besteht größtentheils aus kohlensaurem Kali, das sich im Wasser gelöst hat, welches aus dem Alkohol herrührt. Man zieht die alkoholische Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und trennt davon durch Destillation ungefähr $^2/_3$ Alkohol, welcher absoluter ist; alsdann gießt man die Flüssigkeit, welche in der Retorte zurückblieb, in eine Silberschale, in welcher man sie so schnell als möglich zur Trockniß abdampft. Alsdann steigert man die Hitze zur Rothgluth, um das Kalihydrat zu schmelzen, welches in geschmolzenem Zustande auf eine Silberplatte ausgegossen wird. Die alkoholische Flüssigkeit färbt sich gewöhnlich während des Abdampfens braun. Diese Färbung hat ihren Grund darin, daß unter dem Einfluß des Sauerstoffs, der Luft und des Kalis sich eine geringe Menge Alkohol zersetzt, wodurch eine braune organische Säure gebildet wird, welche mit dem Kali in Verbindung bleibt. Allein im Augenblicke, in welchem das Kali schmilzt, entfärbt sich die Substanz vollständig; die organische Säure wird zerstört und gibt Kohlensäure, welche mit dem Kali verbunden bleibt.

Das so gereinigte Kalihydrat kennt man in Frankreich unter dem Namen potasse à l'alcool; es enthält noch immer eine Quantität kohlensauren Kalis; von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali ist es jedoch vollständig befreit. Will man vollkommen kohlensäurefreies Kalihydrat haben, so muß man es von Neuem in Wasser auflösen und mit einer geringen Spur Kalkmilch kochen. Man läßt es hierauf erkalten und bewahrt es in wohlverschlossenen Gefäßen auf. Die Flüssigkeit enthält alsdann eine geringe Menge Kalk aufgelöst; allein man kann diese niederschlagen, wenn man nach dem Abgießen derselben ihr einige Tropfen kohlensaures Kali zusetzt.

§. **376.** Die Zersetzung des kohlensauren Kalis durch Kalk erfolgt schwierig, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist; man erhält alsdann natürlich eine sehr schwache Lösung von Kalihydrat und man muß viel Wasser verdampfen, um dasselbe im festen Zustande zu erhalten. Ist das kohlensaure Kali in einer geringen Quantität Wasser gelöst, so gelingt es nicht, dasselbe in den kaustischen Zustand überzuführen und wenn man das Kochen mit einem großen Ueberschuß von Kalk noch so lange fortsetzt. Ja noch mehr, wenn man eine con-

centrirte Lösung von kaustischem Kali mit kohlensaurem Kalk kocht, so entzieht das Kali dem Kalk beinahe alle Kohlensäure. Daraus ergibt sich nun, daß in einer Lösung von kohlensaurem Kali, welche eine gewisse Concentration hat, die Zersetzung desselben durch Kalk eine bestimmte Grenze haben muß, die man durch Verlängerung der Operation nicht zu überschreiten im Stande ist. Man kann selbst rückwärts schreiten, d. h. von Neuem kohlensaures Kali bilden, wenn sich die Flüssigkeit beim Kochen zu sehr concentrirt.

Das kaustische Kali (Kalihydrat) erscheint in weißen, undurchsichtigen Massen von krystallinischem Bruche. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 2,1. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich ohne verändert zu werden in der Weißgluth; man kann das Hydratwasser dem kaustischen Kali nur dadurch entziehen, daß man ihm eine kräftige Säure darbietet, mit der sich das Kali verbinden kann.

Das Kalihydrat hat die Formel KO.HO; es enthält 16 Procent Wasser.

Das Kalihydrat zerfließt an der Luft. Setzt man ein Stückchen davon in einer Porzellanschale der Luft aus, so verwandelt sich dasselbe bald in eine syrupdicke Flüssigkeit. Das Kali absorbirt zugleich die Kohlensäure der Luft; das Product verbleibt im flüssigen Zustande, weil das neutrale kohlensaure Kali selbst ein zerfließliches Salz ist, allein mit der Zeit bildet sich doppelt-kohlensaures Kali, welches krystallisirt.

§. 377. Das kaustische Kali greift die thierischen Substanzen an und löst sie auf; man wendet dasselbe deshalb in der Chirurgie unter dem Namen Aetzstein an, um das Fleisch zu ätzen. Für diesen Gebrauch gießt man das Aetzkali in einer kleinen bronzenen Form zu dünnen Stangen aus.

Kohlensaure Salze des Kalis.

§. 378. Das Kali bildet drei bestimmte Verbindungen mit der Kohlensäure: neutrales kohlensaures Kali $KO.CO^2$, $1\frac{1}{2}$ kohlensaures Kali $KO.\frac{3}{2}CO^2$ und doppelt-kohlensaures Kali $KO.2CO^2$.

Neutrales kohlensaures Kali, $KO.CO^2$. — Das neu-

trale kohlensaure Kali wird gewöhnlich aus den Aschen der Pflanzen ausgezogen. Der Pflanzensaft enthält mehrere lösliche Salze und vorzüglich Salze, welche aus Kali und Natron mit organischen Säuren bestehen. Diese Säuren sind in allen Fällen Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennt man die Pflanzen, so werden die organischen Säuren zerstört; Kali und Natron bleiben als kohlensaure Salze in der Asche zurück, allein es enthalten die Aschen der Pflanzen noch mehrere andere Salze, namentlich Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia so wie kieselsaure Thonerde. Die Pflanzen, welche an den Küsten des Meeres wachsen, enthalten hauptsächlich Natron, während diejenigen, welche in den innern Landstrichen auftreten, hauptsächlich Kali enthalten. Die Aschen letzterer sind es also vorzugsweise, deren man sich zur Darstellung des kohlensauren Kalis bedient.

Man behandelt diese Aschen mit Wasser, worin sich die löslichen Salze, d. h. kohlensaures Kali und Natron so wie die Chlormetalle und die schwefelsauren Salze lösen. Es bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher besonders aus kieselsaurer Thonerde so wie aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk besteht. Die Auflösung, welche man im gewöhnlichen Leben Aschenlauge nennt, wird zur Trockniß verdampft. Der Rückstand, welcher bei der Verdampfung verbleibt, kommt unter dem Namen rohes kohlensaures Kali oder rohe Pottasche in den Handel.

Die rohe Pottasche enthält ungefähr 60 bis 80 Procent kohlensaures Kali und Natron; das Uebrige besteht aus schwefelsauren Salzen, aus Chlorkalium und aus einer geringen Menge kieselsaurem Kali. Um sie zu reinigen, behandelt man sie mit einer gleichen Gewichtsmenge kaltem Wasser; man läßt die Masse mehrere Tage hindurch digeriren und rührt sie von Zeit zu Zeit auf; die fremden Salze, wie z. B. das schwefelsaure Kali und das Chlorkalium, sind weniger löslich und verbleiben größtentheils als Rückstand. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird einer schnellen Abdampfung unter-

worfen und gibt beim Abkühlen kleine Krystalle von kohlensaurem Kali, welche beinahe vollkommen rein sind.

§. **379.** Man erhält das kohlensaure Kali viel reiner, wenn man in einem eisernen Schmelztiegel gereinigtes doppelt-weinsaures Kali, welches im Handel als sogenannter Weinsteinrahm vorkommt, durch Hitze zersetzt. Es bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle zurück, welches bisweilen in den Laboratorien unter dem Namen schwarzer Fluß benutzt wird. Man behandelt denselben mit Wasser, welches das kohlensaure Kali unter Zurücklassung der Kohle auflöst; die Lösung wird zur Trockne verdampft. Man stellt kohlensaures Kali bisweilen dadurch dar, daß man in einem rothglühenden gußeisernen Kessel ein Gemenge aus 1 Theil doppelt-weinsaurem Kali und 2 Theilen salpetersaurem Kali in kleinen Portionen einträgt. Der Kohlenstoff der Weinsäure wird vollständig durch den Sauerstoff der Salpetersäure verbrannt und es bleibt eine weiße Masse zurück, welche unter dem Namen weißer Fluß bekannt ist und beinahe gänzlich aus kohlensaurem Kali besteht. Allein dieses Product enthält immer eine gewisse Menge salpetersaures Kali. Man vermeidet diesen Uebelstand, wenn man die Menge des salpetersauren Kalis verringert; das kohlensaure Kali enthält alsdann nicht mehr salpetersaures Kali, statt dessen jedoch immer etwas Cyankalium.

Das kohlensaure Kali ist im Wasser sehr löslich, seine Lösung zeigt sehr alkalische Reaction. Eine Lösung von kohlensaurem Kali setzt, wenn sie in der Wärme sehr concentrirt wurde, beim Erkalten Krystalle ab, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $KO.CO^2 + 2HO$. zusammengesetzt ist.

§. **380.** Doppelt-kohlensaures Kali $KO.2CO^2$. — Man erhält dieses Salz, wenn man Kohlensäure in eine Auflösung von kohlensaurem Kali leitet, bis dieselbe nicht mehr aufzunehmen im Stande ist. Das doppelt-kohlensaure Kali scheidet sich in Krystallen aus. Das doppelt-kohlensaure Kali löst sich in der Kälte in 4 Th. kaltem Wasser auf; seine Krystalle enthalten 9 Procent Wasser und die Formel desselben ist folglich $KO.2CO^2 + HO$. Unter dem Einfluß der Wärme verlieren sie ihr Wasser so wie die Hälfte ihrer Kohlensäure; es bleibt neutrales kohlensaures Natron zurück.

Salpetersaures Kali.

§. 381. Das salpetersaure Kali, welches gewöhnlich im Handel den Namen Salpeter führt, findet sich in der Natur fertig gebildet vor. Man kann es auf directem Wege darstellen, wenn man Salpetersäure mit Kali vereinigt oder durch dieselbe Säure kohlensaures Kali zersetzt. Die verdampfte Flüssigkeit hinterläßt prismatische Krystalle, welche gewöhnlich ein gerieftes Ansehen haben, weil sie aus einem Aggregat einer großen Anzahl von Krystallindividuen zusammengesetzt sind. Diese Krystalle enthalten kein Wasser und es wird demnach ihre Zusammensetzung durch die Formel $KO.NO^5$ ausgedrückt.

Das salpetersaure Kali hat einen kühlend salzigen etwas bittern Geschmack; seine Dichtigkeit ist 1,933. Unterwirft man sie dem Einfluß der Wärme, so schmelzen sie bei 350° und bilden alsdann eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt; in höherer Temperatur zersetzen sie sich, es entwickelt sich reines Sauerstoffgas und das salpetersaure Kali $KO.NO^5$ verwandelt sich in salpetrigsaures Kali $KO.NO^3$. Erhitzt man es noch mehr, so zersetzt sich selbst die salpetrige Säure; es entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und kaustisches Kali KO bleibt zurück; allein dieses Kaliumoxyd enthält immer eine beträchtliche Menge Kaliumsuperoxyd KO^3; eine vollständige Zersetzung kann weder in Glasgefäßen noch in Porzellangefäßen erlangt werden, weil dieselben vom Kali heftig angegriffen und in kurzer Zeit durchlöchert werden.

Die Löslichkeit des salpetersauren Kalis vermehrt sich äußerst schnell mit dem Steigen der Temperatur:

100 Th. Wasser lösen bei	0°	13,32	salpetersaures Kali
„ „ „ „ „	18	29,00	„ „ „
„ „ „ „ „	45	74,60	„ „ „
„ „ „ „ „	97	236,00	„ „ „

Eine in der Wärme gesättigte Lösung scheidet folglich beim Abkühlen den größten Theil des aufgelösten Salzes ab.

Das salpetersaure Kali ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Auf glühende Kohle geworfen schmilzt es und verursacht eine viel

lebhaftere Verbrennung der Kohle in der nächsten Umgebung der Berührungsstelle. Ein Gemenge aus Schwefel und salpetersaurem Kali in einen glühenden Tiegel geworfen zeigt sehr lebhafte Verbrennung und große Lichtentwickelung, es bildet sich schwefelsaures Kali. In Folge dieser Eigenschaft bedient man sich des salpetersauren Kalis sehr häufig, um Körper zu oxydiren; so haben wir z. B. gesehen (§. 160), daß das Selen mit salpetersaurem Kali erhitzt selensaures Kali und daß die arsenige Säure unter denselben Umständen arseniksaures Kali gibt. Das salpetersaure Kali ist ein Bestandtheil des Schießpulvers.

§. 382. Wir haben bereits bemerkt, daß der Salpeter in der Natur fertig gebildet vorkommt. In mehreren warmen Ländern, namentlich in Indien und Aegypten, bedeckt er nach der Regenzeit als salzartige Ausblühung (Efflorescenz) reichlich den Boden. Man sammelt diesen Boden bis zu einer Tiefe weniger Centimeter und behandelt ihn mit Wasser, welches die löslichen Salze auszieht. Dieses Wasser läßt man in große Bassins abfließen, in welchen es sehr bald durch die Sonnenwärme verdampft und eine beträchtliche Menge salpetersauren Kalis in großen Krystallen ausscheidet. Dieses Salz kommt unter dem Namen: roher indischer Salpeter in den Handel. Die Mutterlaugen werden weggegossen, sie enthalten noch viel salpetersauren Kalk und Magnesia und können noch eine beträchtliche Menge Salpeter geben, wenn man sie mit Kalisalzen behandelt.

§. 383. Man erhält auch künstlich Salpeter, wenn man dieselben Umstände hervorruft, welche wahrscheinlich die Bildung dieses Salzes in der Natur bedingen. Die künstliche Bereitung des Salpeters besteht immer in der Mischung animalischer stickstoffhaltiger Substanzen mit kohlensauren Salzen, gewöhnlich natürlich mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia, welche man so fein als nur immer möglich zertheilt. Man fügt dazu, wenn es die Umstände erlauben, eine geringe Menge kohlensaurer Alkalien. Das Gemenge bleibt mehrere Jahre hindurch in Berührung mit der Luft sich selbst überlassen und leitet die Bildung von salpetersauren Salzen, namentlich salpetersaurem Kalk und salpetersaurem Kali ein, welche man nach-

her durch einen entsprechenden Zusatz von Kalisalzen vollständig in salpetersaures Kali verwandelt; man nennt diese Haufen künstliche Salpetrieren.

Man hat lange Zeit von Seiten der Regierung diese künstliche Salpeter-Fabrikation begünstigt und sie konnte sich in Folge der ihr zugestandenen günstigen Steuerverhältnisse recht gut erhalten. Allein seit einigen Jahren sind auch in Frankreich, in welchem namentlich die künstliche Salpeterbildung begünstigt wurde, die Einfuhrzölle auf fremden Salpeter so beträchtlich vermindert worden, daß auch in diesem Lande dieser Industriezweig völlig verschwunden ist. Man sammelt allerdings noch eine gewisse Menge Salpeter durch Auslaugen von altem Bauschutt, und man erhält diesen salpeterhaltigen Bauschutt namentlich aus den Wänden des Erdgeschosses alter Häuser, vorzüglich der Pferdeställe und Schafställe.

§. **384.** Die Laugen dieser salpeterhaltigen Substanzen enthalten salpetersaures Kali, aber besonders salpetersauren Kalk und salpetersaure Magnesia, außerdem aber Chlornatrium und Chlorcalcium; es müssen alle salpetersauren Salze in salpetersaures Kali verwandelt werden. Zu diesem Zweck setzt man zu jenen Laugen eine entsprechende Menge kohlensaures oder schwefelsaures Kali; es scheidet sich kohlen- oder schwefelssaurer Kalk ab und man gießt, sobald sich die Flüssigkeit abgeklärt hat, dieselbe in Abdampfgefäße. Nach einer andern Methode filtrirt man die Laugen durch dicke Lagen von Asche, welche zugleich kohlen- und schwefelsaures Kali darbieten, um den salpetersauren Kalk und die salpetersaure Magnesia zu zersetzen; die Flüssigkeit filtrirt sehr klar durch und kann sofort abgedampft werden.

§. **385.** Der rohe Salpeter enthält fremdartige Materien, namentlich Chlorkalium. Die Trennung derselben gründet sich auf die Eigenschaft des salpetersauren Kalis, in der Wärme löslicher zu sein als in der Kälte, während das Chlornatrium in allen Temperaturen beinahe dieselbe Löslichkeit besitzt. Es lösen 100 Theile Wässer in einer Temperatur von 10° genau 22 Theile Salpeter auf, während sie in einer Temperatur von 100° mehr als 250 Th. auflösen, während dieselbe Menge Wasser 36 Theile Chlornatrium bei allen Temperaturen auflöst. In der Kälte also ist der Salpeter

weniger löslich als das Chlornatrium, während es in der Wärme viel löslicher ist, als letztgenannter Körper. Man behandelt also den rohen Salpeter in einer Menge kochendem Wasser, welches hinreicht, alles salpetersaure Kali aufzulösen; das meiste Chlornatrium bleibt als ungelöster Rückstand. Man gießt die Lösung ab und fügt eine neue Quantität Wasser hinzu, die derjenigen gleich ist, welche die Auflösung des Salpeters bewirkt hat, man läßt sie einige Augenblicke zu klärender Flüssigkeit mit etwas Eiweiß kochen und gießt sie alsdann in die Krystallgefäße, worin man sie vollständig erkalten läßt. Das Kochsalz, welches sich in der ersten Quantität Wasser aufgelöst hatte, wird selbst nach dem Erkalten in Lösung bleiben, denn es befindet sich jetzt in der doppelten Menge Wasser gelöst als die ursprüngliche war und seine Löslichkeit verringert sich nicht merklich durch die Temperaturerniedrigung. Der Salpeter aber wird beinahe vollständig während des Abkühlens krystallisiren, man rührt die Flüssigkeit fortwährend um, damit sich dieses Salz nur in kleinen Krystallen ausscheide, welches leicht auszuwaschen ist und man zieht es in dem Maße, als es sich bildet, mit einem Rechen aus der Mutterlauge heraus. Der abgetropfte Salpeter wird auf große Trichter gebracht, deren Mündung verstopft ist; man begießt ihn mit einer gesättigten Lösung von reinem salpetersauren Kali, in welcher man ihn einige Zeit hindurch digeriren läßt, worauf man durch Oeffnen des Trichters diese Lösung ablaufen läßt. Die gesättigte Lösung von salpetersaurem Kali kann nicht eine neue Menge Salpeter auflösen, löst jedoch sämmtliches Kochsalz, welches in der Mutterlauge vorhanden ist und die Salpeterkrystalle netzt.

§. 386. Das Schießpulver ist ein inniges Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel in bestimmten Verhältnissen. Die Verhältnisse sind in Frankreich:

Kriegspulver	75	Salpeter,	12,5	Kohle,	12,5	Schwefel;
Jagdpulver	76,9	„	13,5	„	9,6	„
Sprengpulver	62	„	18	„	20	„

Die Kraft des Pulvers rührt davon her, daß in dem Momente in welchem es durch Berührung mit einem flammenden oder glimmenden Körper abbrennt, sich ein sehr beträchtliches Volum stark erhitzten

Gases erzeugt; dieses Abbrennen findet in einem enggeschlossenen Raume statt; das Gas übt einen großen Druck auf die Wandungen dieses Raumes aus und kann den Theil der Wandung, welcher beweglich ist, mit großer Kraft vorwärts schleudern.

Die Zusammensetzung des Schießpulvers und des Jagdpulvers entfernt sich wenig von den folgenden Zahlen:

1	Aequiv.	Salpeter	74,8
1	"	Schwefel	11,9
3	"	Kohle	13,3
			100,0

und man kann annehmen, daß der chemische Vorgang, welcher im Momente des Abbrennens stattfindet, durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$KO.NO^5 + S + 3C = KS + N + 3CO^2;$$

die gasförmigen Producte, welche durch ihre plötzliche Ausdehnung die Kraft des Pulvers bedingen, sind Stickstoff und Kohlensäure; der feste Rückstand, welcher zum Theil im Rohre zurückbleibt, ist Schwefelkalium.

§. **387.** Das Schießpulver muß je nach der Gattung der Waffen, für welche es bestimmt ist, verschiedenen Bedingungen entsprechen. Ist es zu explosiv, so erfolgt die Explosion der Ladung zu plötzlich und die Wirkung auf die Wände der Waffe ist zu stark und zu heftig und die Waffe wird dann häufig zersprengt; man sagt dann im Französischen: das Pulver ist brisante. Ist das Pulver nicht hinreichend explosiv, so wird der Schuß aus dem Rohr geschleudert, ohne daß das Pulver vollständig verbrennt; ein Theil der Ladung verbrennt also ganz nutzlos. Das entsprechendste Pulver für ein bestimmtes Geschütz ist dasjenige, welches in der Zeit vollständig verbrennt, in welcher der Schuß die Seele des Geschützes durchläuft und die volle Wirkung nicht augenblicklich, sondern allmälig ihm mittheilt. Man kann hieraus schließen, daß die Beschaffenheit des Pulvers nach der Natur des Geschützes, wofür es bestimmt ist, sehr verschieden sein muß. Bei sonst gleichen Verhältnissen wird die Beschaffenheit des Pulvers sehr verschieden, je nachdem man eine mehr oder weniger stark verkohlte Kohle anwendet, der Masse eine mehr

weniger große Dichtigkeit gibt und die Stärke des Korns mehr oder weniger verschieden wählt.

§. **388.** Man verwendet in der Pulverfabrikation raffinirten Salpeter, in Form von sogenanntem Krystallmehl, dessen Darstellung wir oben (§. 385) angegeben haben. Der Schwefel, dessen man sich bedient, ist Stangenschwefel, welcher in den Pulverfabriken in kaum fühlbares Pulver verwandelt wird. Die Kohle wird von weichen Hölzern, aus Zweigen von 15 bis 20 Millimeter Durchmesser, namentlich von Faulbaum und Spillbaum gewonnen. Man verkohlt sie mit großer Sorgfalt, doch weniger vollständig, als wie dies in den gewöhnlichen Köhlereien geschieht. Die Verkohlung wird für Jagdpulver noch weniger als wie für Kriegspulver fortgesetzt; für die erstere Pulversorte verkohlt man das Holz zu sogenannter Rothkohle, während man für Kriegspulver Schwarzkohle anwendet. Die Rothkohle, auch braune Kohle genannt, würde ein Pulver liefern, welches für die Kriegsgeschütze zu leicht sprengend (brisante) wirkt.

Schwefelsaures Kali.

§. **389.** Das Kali und die Schwefelsäure bilden mit einander zwei krystallisirbare Verbindungen. Eine Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali gibt, mit Schwefelsäure gesättigt, nach dem Verdampfen wasserfreie Krystalle von schwefelsaurem Kali $KO.SO^3$. Diese Krystalle zeichnen sich unter den löslichen Salzen durch ihre große Härte aus; sie decrepitiren in der Hitze und schmelzen in der Rothgluth ohne sich zu zersetzen.

100 Th. Wasser lösen bei 0° . . 8,5 Th. schwefelsaures Kali auf.
100 „ „ „ „ 100° . 25,3 „ „ „ „

Das schwefelsaure Kali löst sich nicht in concentrirtem Alkohol auf. Löst man das vorgenannte schwefelsaure Salz in einem Ueberschuß von Schwefelsäure auf, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen ein anderes krystallisirbares schwefelsaures Kali gibt, nämlich doppelt-schwefelsaures Kali von der Formel $KO.SO^3 + HO.SO^3$. Erhitzt man es auf 200° so schmilzt es ohne sich zu zersetzen und ohne Wasser abzugeben; in einer viel höheren Tempe-

ratur gibt es Einfach-Schwefelsäurehydrat ab und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali $KO.SO^3$ zurück. Concentrirter Alkohol entzieht ihm ebenfalls, unter Zurücklassung von neutralem schwefelsaurem Kali $KO.SO^3$, Schwefelsäurehydrat.

Chlorsaures Kali.

§. 390. Das chlorsaure Kali $KO.ClO^5$ krystallisirt in Gestalt dünner Blättchen. Die Krystalle entwickeln sich jedoch bei weitem mehr, wenn die Krystallisation sehr langsam vorwärts schreitet. Es ist in der Wärme viel leichter löslich als in der Kälte:

100 Theile Wasser lösen bei	0°	......	3,33	chlorsaures Kali auf
100 „ „ „ „	104,78	....	60,24	„ „ „

Die Löslichkeit dieses Salzes wächst also sehr schnell mit der Temperatur.

Das chlorsaure Kali löst sich in Alkohol nicht merklich.

Das chlorsaure Kali schmilzt in einer Temperatur von ungefähr 400°. Erhitzt man es noch mehr, so gibt es seinen Sauerstoff ab und reducirt sich schließlich zu Chlorkalium. Es schmilzt unter Funkensprühen auf einer glühenden Kohle. Das chlorsaure Kali ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel; es bildet mit den meisten brennbaren Körpern explodirende Gemenge; diese Gemenge explodiren häufig schon durch den Stoß. So explodirt z. B. ein inniges Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali äußerst heftig, wenn man es auf einem Ambos mit einem Hammer schlägt. Man darf diese Gemenge nur mit großer Vorsicht und in geringer Menge darstellen, denn sie können schwere Unglücksfälle herbeiführen.

Die explodirenden Gemenge aus chlorsaurem Kali sind bei weitem energischer als die entsprechenden Gemenge aus salpetersaurem Kali. Man ist bemüht gewesen, aus chlorsaurem Kali ein Geschützpulver darzustellen, welches viel kräftiger sein sollte als das gewöhnliche Pulver; allein es war im höchsten Grade sprengend (brisante), so daß ihm die Geschütze nicht widerstanden. Seine Darstellung und Aufbewahrung war übrigens mit der größten Gefahr verknüpft und mehrere Unglücksfälle waren die Veranlassung, daß man ihm völlig entsagte.

Man hat sich auch eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Schwefel bedient, um damit die Zündhütchen der Percussionsgewehre zu füllen, allein gegenwärtig bedient man sich des **Knallquecksilbers** viel lieber zu diesem Zwecke.

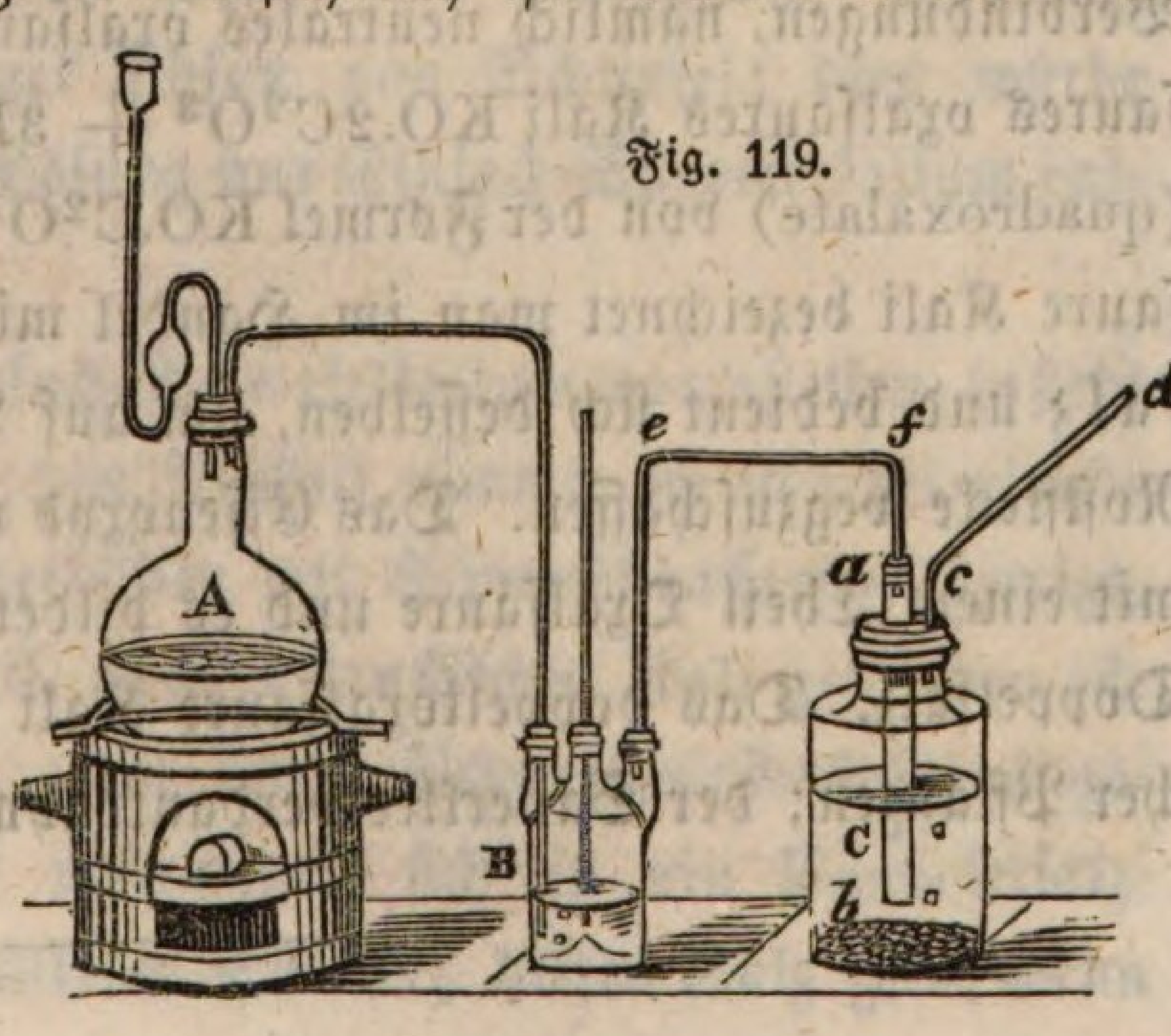
Läßt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali fallen, so entzündet sich der Schwefel. Man hat diese Eigenschaft benutzt, um Feuerzeuge darzustellen, deren Gebrauch allgemein verbreitet ist; dieselben sind jedoch in der neusten Zeit durch Phosphorzündhölzchen ersetzt worden, deren Bereitung wir oben besprochen haben (§. 77).

§. 391. Man bereitet das chlorsaure Kali, indem man in eine concentrirte Kalilösung Chlorgas leitet; es findet eine Zersetzung zwischen 6 Aequiv. Kali und 6 Aequiv. Chlor statt:

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO.ClO^5.$$

Das chlorsaure Kali scheidet sich, da es in der Kälte viel weniger löslich ist als das Chlorkalium, in Gestalt kleiner krystallinischer Blättchen aus, während das Chlorkalium in Lösung bleibt. Wenn man das chlorsaure Kali in größerer Menge darstellen will, so muß man dazu einen eigens construirten Apparat anwenden. Da das Rohr, welches das Chlorgas in die Kalilösung leitet, leicht durch das chlorsaure Kali, welches sich in Krystallen ausscheidet, verstopft werden kann, so ist es zweckmäßig, ein Rohr von großem Durchmesser zu wählen oder es wenigstens mit einem erweiterten Ansatze in die Flüssigkeit münden zu lassen. Besser ist es jedoch, den Apparat so zu construiren, wie es aus Fig. 119 ersichtlich ist. Man entwickelt das Chlor in dem Kolben *A*, das Gas wird in der Flasche *B* gewaschen, welche Wasser enthält. Die Flasche *C* enthält die Lösung von Aetzkali oder besser von kohlensaurem Kali, weil letzteres Salz weniger hoch im Preise ist. Im Kork der Flasche *C* sind zwei Glasröhren befestigt:

Fig. 119.



eine enge Röhre *c d*, welche dem überschüssigen Gase einen Ausweg gestattet und ein gerades Rohr *a b* von 15 Millimeter Durchmesser, welches an beiden Enden offen ist und beinahe bis auf den Boden der Flasche hinabreicht. Die Röhre *e f* der Waschflasche mündet bei *a* durch einen Kork in das Rohr *a b*. Wenn das Ende *b* des weiten Rohres sich durch einen Absatz von Krystallen verstopft, so kann man sie leicht wieder mittelst eines Glasstabes öffnen, welchen man durch die Oeffnung *a* einführt.

Unterchlorigsaures Kali.

§. 392. Leitet man Chlor in eine kalte und verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher sich Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali befindet:

$$2KO + 2Cl = KCl + KO.ClO.$$

Diese Lösung zerstört alle Pflanzenfarben energisch; man kann sie zum Bleichen anwenden, im Großen bedient man sich jedoch lieber des unterchlorigsauren Kalkes, welcher bedeutend billiger ist. Im Handel nennt man diese Bleichflüssigkeit eau de Javelle (Javelle'sche Lauge), weil sie zuerst in Javelle bei Paris bereitet wurde.

Verbindung der Oxalsäure mit dem Kali.

§. 393. Die Oxalsäure bildet mit dem Kali drei bestimmte Verbindungen, nämlich neutrales oxalsaures Kali $KO.C^2O^3 + HO$, saures oxalsaures Kali $KO.2C^2O^3 + 3HO$ und ein oxalsaures Kali (quadroxalate) von der Formel $KO.C^2O^3 + 7HO$. Das saure oxalsaure Kali bezeichnet man im Handel mit dem Namen Sauerkleesalz und bedient sich desselben, um auf Leinenzeug die Tinten- und Rostflecke wegzuschaffen. Das Eisenoxyd verbindet sich in diesem Falle mit einem Theil Oxalsäure und es bildet sich ein lösliches oxalsaures Doppelsalz. Das doppeltoxalsaure Kali findet sich im Safte zahlreicher Pflanzen; der Sauerklee verdankt ihm größtentheils seine Säure.

Verbindung des Kaliums mit dem Schwefel.

§. 394. Man kennt eine große Zahl von Verbindungen des Kaliums mit dem Schwefel; die Chemiker nehmen fünf feste Verbindungen an, nämlich:

Kaliummonosulphuret KS entspricht dem Kaliumoxyde KO,
Kaliumbisulphuret KS^2
Kaliumtrisulphuret KS^3 entspricht dem Superoxyde KO^3,
Kaliumquadrisulphuret KS^4
Kaliumpentasulphuret KS^5.

Das Kaliummonosulphuret erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit Kohle in einem Tiegel:

$$KO.SO^3 + 4C = KS + 4CO.$$

Das Schwefelmetall schmilzt zu einer röthlichen Masse. Erhitzt man ein inniges Gemenge aus 2 Theilen schwefelsaurem Kali und 1 Theil Kienruß, so erhält man ein sehr fein zertheiltes Kalium, dessen feinste Theilchen sich der Kohlentheilchen wegen, mit welchen sie innig gemengt sind, nicht vereinigen können. Dieses Schwefelmetall ist alsdann so entzündlich, daß es, wenn man es in die Luft wirft, augenblicklich Feuer fängt; man hat es aus diesem Grunde Pyrophor genannt.

Das auf diese Weise dargestellte Einfach-Schwefelkalium ist niemals rein; es enthält immer eine kleine Menge Polysulphuret, dessen Anwesenheit leicht nachgewiesen werden kann; denn gießt man in die Auflösung desselben eine Säure im Ueberschuß, so bildet sich augenblicklich ein geringer Absatz von Schwefel; dies würde nicht der Fall sein, wenn die Lösung nur Einfach-Schwefelkalium enthielte (§. 338).

Die beste Methode, Einfach-Schwefelkalium darzustellen, besteht darin, daß man eine Lösung von Aetzkali nimmt, sie in zwei gleiche Theile theilt und den einen derselben mit Schwefelwasserstoff sättigt, worauf man den andern Theil, welcher kaustisches Kali geblieben ist, mit diesem wieder vermengt. Die durch Schwefelwasserstoffgas gesättigte Lösung des Aetzkali verwandelt sich in ein Schwefelsalz, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $KS.HS$; dieses Salz gibt, wenn

man es mit einer Menge Kali vermengt, die derjenigen gleich ist, aus welcher es entstand, Einfach-Schwefelkalium:

$$KS.HS + KO.HO = 2KS + 2HO.$$

Verdampft man die Flüssigkeit, so erstarrt das Einfach-Schwefelkalium zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Mittelst des Einfach-Schwefelkaliums stellt man leicht die anderen Verbindungen des Schwefels mit dem Kalium dar, indem man nämlich 1 Aequiv. Einfach-Schwefelkalium mit 1, 2, 3, 4 Aequiv. Schwefel erhitzt. Das Fünffach-Schwefelkalium KS^5 ist am leichtesten darzustellen; es reicht hin, Einfach-Schwefelkalium mit einem Ueberschuß von Schwefel zu erhitzen, um die Temperatur so weit zu steigern, daß der Schwefel, welcher nicht in Verbindung treten kann, sich verflüchtigt. Man darf jedoch die Temperatur nicht bis zur lebhaften Rothgluth steigern, denn alsdann würde das Fünffach-Schwefelkalium einen Theil seines Schwefels abgeben und in Dreifach-Schwefelkalium übergehen.

Das Fünffach-Schwefelkalium erzeugt sich auch unter verschiedenen anderen Umständen. Erhitzt man ein Gemenge von kohlensauren Kali und Schwefel, so beginnt die Zersetzung in der Temperatur, in welcher der Schwefel schmilzt und es entwickelt sich Kohlensäure.

Ist der Schwefel im Ueberschuß vorhanden und steigert man die Temperatur nicht über 250°, so bildet sich Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, welches mit dem Ueberschuß des Schwefels gemengt bleibt:

$$3KO + 12S = 2KS^5 + KO.S^2O^2.$$

Steigert man aber die Hitze bis zur Rothgluth des Gemenges, so wird das unterschwefligsaure Salz zerstört, der überschüssige Schwefel destillirt und man erhält Fünffach-Schwefelkalium und schwefelsaures Kali. Das unterschwefligsaure Kali verwandelt sich nämlich in der Rothglühhitze in Fünffach-Schwefelkalium und in schwefelsaures Kali:

$$12(KO.S^2O^2) = 9(KO.SO^3 + 3KS^5).$$

Man kann das Fünffach-Schwefelkalium von schwefelsaurem Kali trennen, wenn man das Gemenge mit Alkohol behandelt, welcher nur das Fünffach-Schwefelkalium auflöst.

Fügt man Kohle zu einem Gemenge von kohlensaurem Kali

und Schwefel, so bildet sich in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium.

Man erhält dieses Product auch auf nassem Wege, wenn man eine Auflösung von kaustischem Kali mit einem Ueberschuß von Schwefel kocht. Ein großer Theil Schwefel löst sich auf und es bildet sich eine tiefdunkelgelbe Flüssigkeit, welche Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali enthält.

Das Fünffach-Schwefelkalium, mag man es auf die eine oder die andere Weise darstellen, führt den Namen Schwefelleber; es wird in der Medicin bei Behandlung von Hautkrankheiten in Anwendung gebracht.

Schwefelsalze, welche durch Verbindung des Kaliummonosulphurets mit Sulphiden gebildet werden.

§. 395. Das Einfach-Schwefelkalium verbindet sich mit einer großen Zahl elektronegativer Schwefelverbindungen (Sulphiden) und bildet mit denselben wirkliche Salze; allein der größte Theil dieser Verbindungen ist bis jetzt noch nicht mit gehöriger Sorgfalt durchforscht worden. Die wichtigsten sind diejenigen, in welchen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff (Wasserstoffsulphid und Kohlensulphid) als Säuren auftreten. Man erhält Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Aetzkali bis zur Sättigung derselben leitet, die concentrirte Flüssigkeit setzt Krystalle von der Formel KS + HS oder KS.HS ab. Man sieht, daß diese Verbindung genau dem Kalihydrat KO + HO entspricht und daß in derselben der Sauerstoff durch die entsprechende Menge Schwefel ersetzt ist.

Das Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium erhält man, wenn man Schwefelkohlenstoff in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium gießt. Es bildet sich ein krystallinischer orangefarbener Niederschlag von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium $KS.CS^2$, welchen man in Wasser oder kochendem Alkohol auflöst und von Neuem krystallisiren läßt.

Verbindung des Kaliums mit dem Chlor.

§. 396. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Chlors mit dem Kalium; man erhält sie dadurch, daß man eine Auflösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure sättigt. Es scheiden sich beim Abdampfen aus der Flüssigkeit cubische, wasserfreie Krystalle von Chlorkalium KCl aus. Die Dichtigkeit des Chlorkaliums ist ungefähr 1,84. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen; in höherer Temperatur stößt es merkliche Dämpfe aus.

In Frankreich stellt man das Chlorkalium aus Varec-Asche dar. Mit dem Namen Varecs (Varech) bezeichnet man Pflanzen, welche auf von Meereswasser bedeckten Felsen wachsen. Man sammelt sie an den Küsten des Oceans, woselbst sie von den Meereswellen losgerissen und an den Strand geworfen werden. Man trocknet sie durch Aussetzen an der Luft und äschert sie alsdann in kleinen, in den Boden gemachten Gruben ein; es bleibt eine halb geschmolzene Asche zurück, welche unter dem Namen Varecsoda bekannt ist. Man laugt diese Masse mit heißem Wasser aus und scheidet aus der Lauge durch successive Krystallisation die verschiedenen darin enthaltenen Salze aus. Die Varecsoda gibt 30 Procent Chlorkalium.

Das Chlorkalium wird übrigens bei verschiedenen technischen Arbeiten als Nebenproduct gewonnen.

Das Chlorkalium erzeugt bei seinem Auflösen in Wasser eine große Temperaturerniedrigung. Man benutzt diese Eigenschaft, um den Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium in einem Gemenge dieser beiden Salze zu bestimmen.

Verbindung des Kaliums mit dem Jod.

Jodkalium. **§. 397.** Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Jod in einer concentrirten Kalilösung, bis die Flüssigkeit durch einen Ueberschuß von Jod sich färbt. Es bildet sich ein krystallinischer Absatz von jodsaurem Kali, und die Flüssigkeit enthält zugleich Jodkalium und etwas jodsaures Kali. Will man blos Jodkalium erhalten, so verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel; das jodsaure Kali zersetzt sich und es bleibt

nur Jodkalium übrig, welches man in Wasser löst und krystallisiren läßt. Das Jodkalium bildet wasserfreie cubische Krystalle.

Man erhält durch Krystallisation eine beträchtliche Menge Jodkalium aus den Mutterlaugen der Varecsoda, nachdem Chlorkalium und Chlornatrium so wie die schwefelsauren Salze, welche sie gelöst enthalten, abgeschieden worden sind.

Verbindung des Kaliums mit dem Cyan.

§. 398. Die einfachste Methode, Cyankalium darzustellen, besteht darin, daß man durch Rothglühhitze ein Doppelsalz des Cyans, nämlich Cyaneisenkalium $2KCy + FeCy$, welches im gewöhnlichen Leben Blutlaugensalz genannt wird, zersetzt. Es zersetzt sich nämlich nur das Cyaneisen, welches eine unlösliche Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, ein Kohleneisen gibt. Man behandelt den Rückstand mit Wasser, welches das Cyankalium löst, und scheidet alsdann dasselbe durch Krystallisation aus. Das Cyankalium krystallisirt in wasserfreien Würfeln; wir werden später sehen, wenn wir die Verbindungen des Eisens beschreiben, wie man das rohe Cyankalium, aus welchem man das Cyaneisenkalium erhält, fabrikmäßig darstellt. Cyankalium.

Unterscheidungsmerkmale der Kalisalze.

§. 399. Die Salze der Alkalien unterscheiden sich vor allen andern metallischen Salzen dadurch, daß sie keine Niederschläge durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali geben. Die Kalisalze lassen sich außerdem an folgenden Eigenschaften erkennen:

1) An den physikalischen Eigenschaften ihrer Salze, vorzüglich an denen des schwefelsauren Kalis, welches wasserfrei leicht krystallisirbar ist und eine ziemliche Härte besitzt.

2) Durch die Eigenschaft, mit schwefelsaurer Thonerde ein Doppelsalz, Alaun, zu bilden, welches leicht in regelmäßigen Octaëdern krystallisirt. Es reicht hin, in eine concentrirte Auflösung eines Kalisalzes, eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde zu gießen und die Flüssigkeit zu bewegen, damit sich ein krystallinischer

Niederschlag von Alaun bilde, welcher aus lauter kleinen regelmäßigen Octaëdern besteht, wie dies leicht durch die Loupe zu erkennen ist.

3) Durch die Eigenschaft, mit der Ueberchlorsäure einen krystallinischen Absatz von überchlorsaurem Kali zu geben.

4) Durch die Eigenschaft, mit der Weinsäure doppeltweinsaures Kali zu erzeugen, welches im Wasser wenig löslich ist; so daß, wenn man eine Lösung von Weinsäure in eine wenig concentrirte Lösung eines Kalisalzes gießt, ein Niederschlag gebildet wird.

5) Durch die Eigenschaft, mit dem Platinchlorid einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zu geben, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist. Dieser Niederschlag scheidet sich bei weitem vollständiger ab, wenn man eine entsprechende Menge Alkohol zu der Flüssigkeit setzt. Dieses Doppelsalz, Kaliumplatinchlorid, wird durch Rothglühhitze zerstört; das Kaliumplatinchlorid zersetzt sich, es bleibt metallisches Platin zurück und Chlorkalium wird frei. Durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser löst sich das Chlorkalium daraus auf.

6) Die Kalisalze geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen gallertartigen durchsichtigen Niederschlag von Fluorkieselkalium, welchen man anfangs sehr schwer in der Flüssigkeit erkennt, welcher sich jedoch nach Verlauf einiger Zeit in Gestalt einer farblosen, fast durchsichtigen Gallerte ausscheidet.

II. Natrium.

Aequivalent = 287,2.

§. 400. Das Natrium findet sich als kieselsaures Natron in einer beträchtlichen Zahl von Mineralien, welche als Gemengtheile der Urgebirge auftreten. Mit Chlor verbunden, bildet es Chlornatrium oder Kochsalz, welches in Meerwasser gelöst ist, und welches in mehreren Gegenden beträchtliche Ablagerungen gewisser geologischer Formationen bildet. Die Pflanzen, welche an der Küste des Meeres wachsen, enthalten eine verhältnißmäßig nicht unbedeutende Menge Natronsalze, welche man in ihren Aschen wieder findet.

Das Natrium gleicht dem Kalium in vielen seinen physikalischen Eigenschaften. Es ist in niedriger Temperatur spröde und zeigt dann einen sehr krystallinischen Bruch. In der gewöhnlichen Temperatur von 15—20° ist es so weich, daß man es leicht mit dem Messer schneiden kann. Bei 60° läßt es sich kneten wie Wachs; bei 90° endlich nimmt es den flüssigen Zustand an. Das Natrium siedet bei Rothglühhitze; es destillirt in niedrigerer Temperatur als das Kalium.

Das Natrium besitzt auf frischen Schnittflächen einen starken Metallglanz, welcher dem des Silbers nahe steht. Allein dieser Glanz widersteht dem Einflusse der Luft nicht, weil dieses Metall sich schnell mit dem Sauerstoffe verbindet. Die Dichtigkeit des Natriums ist beträchtlicher, als die des Kaliums; sie ist 0,97 bei gewöhnlicher Temperatur. Das Natrium muß unter Steinöl aufbewahrt werden.

Das Natrium zersetzt das Wasser in den niedrigsten Temperaturen. Ein Fragment dieses Metalls schmilzt, auf Wasser geworfen, durch die Wärme, welche bei seiner Oxydation frei wird, zu einem glänzenden Kügelchen. Dasselbe bewegt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit hin und her, es erfolgt jedoch keine Entzündung wie beim Kalium. Man kann jedoch die Entzündung des Gases bewirken, wenn man der Bewegung des Kügelchens ein Hinderniß in den Weg setzt; es findet dann ein geringerer Wärmeverlust statt und die Temperatur erhöht sich hinlänglich, so daß das frei werdende Wasserstoffgas in Flammen ausbricht. Die Entzündung findet gleichfalls statt, wenn man ein Stückchen Natrium auf Wasser wirft, welches durch Gummi oder durch Stärke etwas verdickt worden ist. Die Flüssigkeit wird sehr alkalisch durch das darin aufgelöste Natronhydrat.

§. 401. Man stellt das Natrium nach denselben Methoden dar, welche wir beim Kalium beschrieben haben (§. 371 u. 372).

Verbindungen des Natriums mit dem Sauerstoff.

§. 402. Das Natrium bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, welche dem des Kaliums entsprechen; man stellt sie auf dieselbe Weise dar.

Natronsalze.

§. 403. Nur das Natriumoxyd, Natron, NaO, spielt die Rolle einer salzfähigen Base; es gibt eine große Zahl von Natronsalzen, welche durch ihre Anwendungen sehr wichtig geworden sind.

Natronhydrat.

§. 404. Diese Verbindung bildet sich, wenn Natrium sich in Berührung mit Wasser oxydirt. Man stellt sie in den Laboratorien durch Zersetzung des kohlensauren Natrons im aufgelösten Zustande mittelst Kalkhydrat dar, und verfährt genau wie bei der Darstellung des Kalihydrats (§. 374); es gelten selbst dieselben Vorsichtsmaßregeln hier.

Damit die Zersetzung vollständig sei und dieselbe rasch vorwärts schreite, muß man nahe gleiche Gewichte kohlensaures Natron und Kalk nehmen. Die kaustische Lösung wird vom abgesetzten kohlensauren Kalk abgegossen und rasch zur Trockne verdampft; die geschmolzene Masse wird auf eine Kupferplatte ausgegossen und erstarrt beim Erkalten. Man erhält auf diese Weise ein etwas kalkhaltiges Aetznatron, welches man durch Auflösen in Alkohol, wie wir es oben beim Kali angegeben haben (§. 375) reinigt.

Das Natronhydrat gleicht in seinem äußeren Ansehen dem Kalihydrat; es enthält ebenso wie das Kalihydrat 1 Aequivalent Wasser. Das Wasser des Natronhydrats läßt sich bei keiner Temperatur austreiben und das Natronhydrat destillirt in der Rothglühhitze unverändert über. Das kaustische Natron kann zu denselben Zwecken angewendet werden wie das Kalihydrat; da es wohlfeiler im Handel und viel leichter rein darzustellen ist, weil man das kohlensaure Natron sehr rein im Handel antrifft, so gibt man ihm mit Recht den Vorzug. Das feste Natronhydrat zerfließt sehr bald in Berührung mit feuchter Luft, indem es sich mit den Wasserdämpfen der Atmosphäre verbindet. Läßt man die syrupdicke Flüssigkeit unausgesetzt in Berührung mit der Luft, so bilden sich Krystalle von kohlensaurem Natron, welche das Ansehen einer efflorescirten Substanz besitzen.

Das Kalihydrat bietet eine ähnliche Erscheinung nicht dar, weil das kohlensaure Kali selbst an der Luft zerfließt.

Schwefelsaures Natron.

§. 405. Das Natron und die Schwefelsäure verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit einander; die wichtigsten dieser Verbindungen sind: das neutrale und das doppeltschwefelsaure Natron.

Das neutrale schwefelsaure Natron führt im gewöhnlichen Leben den alten Namen: Glaubersalz. Man findet es im Handel in Gestalt großer Krystalle. Diese Krystalle enthalten mehr als die Hälfte ihres Gewichts Wasser; ihre Formel ist: $NaO.SO^3 + HO$.

Das krystallisirte schwefelsaure Natron schmilzt in seinem Krystallwasser bei einer nicht eben hohen Temperatur. Fährt man fort, es zu erhitzen, so verdampft ein Theil des Wassers und es bildet sich sehr bald ein krystallinischer Absatz von wasserfreiem schwefelsaurem Natron. Dasselbe wasserfreie schwefelsaure Natron scheidet sich aus, wenn man die wäßrigen Lösungen von schwefelsaurem Natron in einer Temperatur über 33° krystallisiren läßt. Das schwefelsaure Natron, welches 10 Aequivalent Wasser besitzt, bildet sich nur dann, wenn die Krystallisation in einer Temperatur unter + 20° stattfindet. Es efflorescirt an der Luft, und seine Krystalle zerfallen sehr bald zu Pulver. Findet die Krystallisation des schwefelsauren Natrons in einer Temperatur zwischen 20 und 33° statt, so bildet sich ebenfalls noch wasserhaltiges schwefelsaures Natron; allein dieses enthält weniger Wasser, als das erstere. Letztere Krystalle verändern sich an der Luft nicht.

Die Krystalle des wasserfreien schwefelsauren Natrons zerfallen an der Luft in Staub; allein diese Art Efflorescenz rührt von einer Ursache her, die derjenigen ganz entgegengesetzt ist, welche die Efflorescenz des 10 Aequiv. Wasser enthaltenden schwefelsauren Natrons veranlaßte, sie rührt nämlich davon her, daß das wasserfreie schwefelsaure Natron der Atmosphäre Wasser entzieht und unter Verwandlung in ein zweites wasserhaltiges Salz seinen Zusammenhang verliert.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons zeigt eine sehr

merkwürdige Anomalie, auf welche wir schon oben (§. 314) aufmerksam gemacht haben; unter 0° ist diese Löslichkeit sehr schwach, 100 Th. Wasser von 0° lösen nur 5 Th. auf; sie vermehrt sich sehr schnell beim Steigen der Temperatur bis auf + 33°, wo sie ihr Maximum erreicht hat; 100 Th. Wasser lösen von dem 10 Aequiv. haltenden Salze 322 Th. auf. Die Löslichkeit des Salzes vermindert sich dann wieder mit dem Steigen der Temperatur. Wir haben gleichfalls (§. 311) eine eigenthümliche Erscheinung beschrieben, welche bei der Krystallisation dieses Salzes stattfindet.

Das schwefelsaure Natron ist in geringen Mengen im Meerwasser und in verschiedenen Salzquellen vorhanden. Man kann eine große Menge schwefelsauren Natrons aus den Mutterlaugen gewinnen, welche man in den Salinen erhält; es reicht hin, diese Mutterlauge einer niedrigen Temperatur auszusetzen, um so viel als möglich die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons zu vermindern.

Man sammelt auf diese Weise eine große Menge schwefelsaures Natron in der Umgebung von Montpellier, in der mit den Salinen von Schönebeck in der Nähe von Magdeburg verbundenen chemischen Fabrik und an mehrern andern Orten. Man zieht hierbei namentlich von der Winterkälte Vortheil, während welcher die Mutterlauge der Salinen eine große Menge schwefelsaures Natron ausscheidet.

§. **406.** Der größte Theil von schwefelsaurem Natron wird gegenwärtig in Frankreich und den meisten andern Ländern durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure dargestellt.

§. **407.** Das schwefelsaure Natron kann in Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen, geschmolzen werden. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Natron so viel Schwefelsäure, als bereits in diesem Salz enthalten ist, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche nach entsprechender Concentration durch Abdampfen Krystalle von doppeltschwefelsaurem Natron ausscheidet, die nach der Formel $NaO.2SO^3 + 3HO$. zusammengesetzt sind. Dieses Salz verliert durch die Wärme sein Wasser vollständig; erhitzt man es noch mehr, so verliert es die Hälfte seiner Säure im wasserfreien Zustande (§. 163).

Kohlensaures Natron.

§. 408. Das neutrale kohlensaure Natron ist wegen seiner ausgedehnten Anwendung in den Künsten und Gewerben ein außerordentlich wichtiges Salz geworden. Man kann es nach sehr verschiedenen Methoden darstellen. Eine Zeit lang bereitete man es durch Auslaugen der Aschen von Pflanzen, welche an den Küsten des Meeres wachsen. Die Pflanzen, welche im Innern der Länder wachsen, geben Aschen, die sehr reich an Kalisalzen sind, während die Aschen der Meerespflanzen, welche an den Küsten oder an den durch Meerwasser bespülten Felsen wachsen, hauptsächlich Natronsalze enthalten. Die verschiedenen Meerespflanzen geben verschiedene Mengen kohlensaures Natron; diejenigen, welche das Meiste liefern, sind Salsola soda und Salicornia europaea. Die Varecs sind nicht eben reich an kohlensaurem Natron, sondern enthalten mehr schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Spanien lieferte vor alten Zeiten die größte Menge des in Europa verbrauchten kohlensauren Natrons, man nannte es Soda von Alicante oder Malaga. Man sammelt auch in Frankreich an den Küsten des Mittelmeeres eine nicht unbeträchtliche Menge Soda; dieses kohlensaure Natron führte den Namen Soda von Narbonne. Während der Kriege zur Zeit der Revolution und des Kaiserreichs gelangte die spanische Soda nur schwierig nach Frankreich und es war dieses Product sehr im Preise gestiegen. Die Chemiker machten in Folge der Seitens der Regierung an sie ergangenen Aufmunterungen zahlreiche Versuche, das kohlensaure Natron im Großen künstlich darzustellen, und zwar aus Substanzen, welche das Land selbst darbietet. Nach einer großen Zahl von Versuchen, welche mehr oder weniger günstige Resultate gewährten, machte man eine Methode ausfindig, nach der man das kohlensaure Natron billig und in jeder beliebigen Menge darzustellen im Stande ist. Diese Methode ist noch gegenwärtig die allgemein angewendete und heißt nach ihrem Entdecker, einem französischen Arzte, die Methode Leblanc's.

Das Verfahren Leblanc's besteht darin, daß man Chlornatrium zuerst durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron verwandelt;

alsdann zersetzt man das schwefelsaure Natron unter dem Einfluß der Wärme durch ein Gemenge aus kohlensaurem Kalk und Kohle; es entsteht hierbei kohlensaures Natron und eine Kalkverbindung von der Formel: 2CaS.CaO, (Calciumoxysulfuret), welche in Wasser vollständig unlöslich ist, so daß es leicht ist, diese beiden Producte von einander zu trennen. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(NaO.SO^3)+3(CaO.CO^2)+9C=2(NaO.CO^2)+2CaS.CaO+10CO.$$

§. **409.** Das kohlensaure Natron krystallisirt in der Kälte zu großen Krystallen, welche 69,9 Wasser enthalten. Ihre Formel ist $NaO.CO^2+10HO$. Diese Krystalle effloresciren sehr schnell in der Luft, sie sind in der Wärme löslicher als in der Kälte. Kochendes Wasser löst davon beinahe die Hälfte seines Gewichts, während das Wasser in der Kälte nur die Hälfte davon löst. Das kohlensaure Natron kann mit geringeren Mengen Wasser krystallisiren, wenn sich die Krystalle in einer heißen Lösung bilden; die kleinen körnigen Krystalle, die sich aus einer kochend eingedampften Lösung ausscheiden, enthalten nur 18 Procent Wasser. Das kohlensaure Natron verliert in der Wärme sehr leicht sein Wasser und schmilzt bei Rothglühhitze zu einer sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

Doppeltkohlensaures Natron.

§. **410.** Man erhält doppeltkohlensaures Natron, wenn man einen Strom Kohlensäure durch eine concentrirte Lösung von neutralem kohlensaurem Natron leitet. Das doppeltkohlensaure Natron scheidet sich, da es im Wasser nicht eben sehr löslich ist, größtentheils krystallinisch aus. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$$NaO.2CO^2+HO \text{ oder } NaO.CO^2+HO.CO^2$$

100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 8 Th. von diesem Salze auf.

Das doppeltkohlensaure Natron zersetzt sich sehr leicht unter dem Einfluß der Wärme; die Hälfte seiner Kohlensäure wird in wenig erhöhter Temperatur gasförmig frei, und es bleibt neutrales kohlensaures Natron zurück. Eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zersetzt sich gleichfalls durch die Wärme; durch fortgesetztes Sieden verwandelt sich das Salz in neutrales kohlensaures Natron.

Man benutzt das doppeltkohlensaure Natron in der Medicin, um Säuren, wenn sie sich während gestörter Verdauung in zu großer Menge entwickeln, zu sättigen. Man stellt kleine Pillen dar, indem man das Salz mit süßen Substanzen vermengt; diese Pillen sind vorzugsweise in Frankreich unter dem Namen Darcet's Digestivpillen bekannt.

Man stellt das doppeltkohlensaure Natron im Großen dadurch dar, daß man einen Strom von Kohlensäure über krystallisirtes neutrales kohlensaures Natron leitet, welches sich in großen Holzkästen befindet. Man bedient sich zu dieser Darstellung der Kohlensäure, welche sich während der Gährung süßer Weine und anderer zuckerhaltigen Flüssigkeiten in großer Menge entwickelt, oder endlich derjenigen Kohlensäure, welche an einigen Orten der Erde entströmt.

§. 411. Ein und ein halb kohlensaures Natron (3/2 kohlensaures Natron, Natronsesquicarbonat). — Man findet in der Natur ein krystallisirtes Natron-Sesquicarbonat von der Formel $2NaO . 3CO^2 + 4HO$; man hat ihm den Namen Tronasalz gegeben. In einigen heißen Ländern, wie in Aegypten, Mexico, Ostindien bilden sich während der Regenzeit kleine Teiche und Lagunen an den tieferen Stellen des Bodens. Diese Wasser verdampfen während der heißen Jahreszeit und es bilden sich Ausblühungen oder krystallinische Massen von Natron, welche man mit Vortheil ausbeutet. Dieses Salz effloreseirt nicht an der Luft und besitzt oft eine beträchtliche Härte. Natron-sesqui-carbonat.

Salpetersaures Natron.

§. 412. Die Salpetersäure und das Natron bilden nur eine einzige Verbindung, das salpetersaure Natron; man erhält dieses Salz, wenn man kohlensaures Natron durch Salpetersäure zersetzt. Das salpetersaure Natron krystallisirt in Rhomboedern, die sich einem Würfel fast nähern, weshalb man diesem Salze den Namen cubischer Salpeter beigelegt hat. Das selpetersaure Natron bildet in Peru eine Schicht von verschiedener Dicke, welche eine Ausdehnung von mehr als hundert franz. □Meilen hat; diese Schicht wird nur von einer Lage Thon bedeckt. Dieses Salz kommt in demselben Zu-

stande nach Europa, in welchem es daselbst aus der Erde gegraben wird; man reinigt es leicht durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren der Flüssigkeit. Man wendet mit größerem Vortheil salpetersaures Natron seines niedrigen Preises wegen zur Fabrikation der Salpetersäure an, wenn das schwefelsaure Natron, welches man hierbei als Nebenproduct gewinnt, leicht zu verwerthen ist. Ein gleiches Gewicht salpetersaures Natron gibt mehr Salpetersäure, als salpetersaures Kali, weil das Aequivalentgewicht des Natriums geringer ist, als das des Kaliums. Man hat sich auch bemüht, dieses Salz in der Fabrikation des Schießpulvers zu verwenden, allein es gibt ein Pulver, welches viel leichter die Feuchtigkeit der Luft anzieht, als das gewöhnliche Pulver und sich nicht so schnell als letzteres entzündet; man hat also davon abgestanden. Gegenwärtig bedient man sich dieses Salzes, um salpetersaures Kali daraus durch doppelte Zersetzung darzustellen. Es reicht hin, salpetersaures Natron mit kohlensaurem Kali zu behandeln; die verdampften und bei niedriger Temperatur der Krystallisation überlassenen Flüssigkeiten scheiden salpetersaures Kali aus. Man kann diese Zersetzung auch durch Chlorkalium bewirken; die in der Siedehitze concentrirte Flüssigkeit scheidet viel Kochsalz aus, welches man aus derselben entfernt; beim Erkalten krystallisirt alsdann das salpetersaure Kali.

Phosphorsaures Natron.

§. 413. Die Verbindungen des Natrons mit der Phosphorsäure sind sehr zahlreich und ihr Studium gewährt hohes Interesse. Die Chemiker unterscheiden gegenwärtig dreibasische oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, zweibasische oder pyrophosphorsaure Salze und einbasische oder metaphosphorsaure Salze. Wir werden uns hier beschränken, ein einziges dieser phosphorsauren Salze zu beschreiben, welches der Reihe der dreibasischen phosphorsauren Salze angehört und welches man gewöhnliches phosphorsaures Natron nennt.

§. 414. Man stellt das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels dadurch dar, daß man zu kohlensaurem Natron sauren phosphorsauren Kalk fügt, welchen man erhält, wenn man Kno-

chenasche so lange mit Schwefelsäure behandelt, als durch dieselbe noch ein Aufbrausen und ein Niederschlag bewirkt wird. Der Kalk trennt sich als unlöslicher phosphorsaurer Kalk und die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Natron in Auflösung. Diese Flüssigkeit hinterläßt beim Abdampfen schöne, durchsichtige Krystalle. Man reinigt dieses Salz durch wiederholte Krystallisation. Es ist nach der Formel $2NaO.PO^5 + 27HO$; allein diese Formel muß $(2NaO + HO) PO^5 + 26HO$ geschrieben werden, d. h. die Phosphorsäure verbindet sich mit 3 Aequiv. Base, 2 Aequiv. Natron und 1 Aequiv. basischem Wasser. Dieses Salz äußert auf Reactionsfarben eine hervorstechend alkalische Reaction, es efflorescirt an der Luft. Es löst sich in 2 Theilen kochendem und in 4 Theilen kaltem Wasser auf. Unterwirft man es dem Einflusse der Hitze, so schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dieses nach und nach und bleibt, wenn man die Temperatur nicht zu hoch treibt, als dreibasisches phosphorsaures Natron $(2NaO + HO) PO^5$ zurück. Löst man dieses von Neuem in Wasser, so krystallisirt wiederum das ursprüngliche Salz heraus. Erhöht man aber die Temperatur zu weit, etwa bis zum feurigen Flusse, so verliert es sein Aequivalent basisches Wasser und wird $2NaO.PO^5$; es hat alsdann seine Natur vollständig geändert. Löst man es von Neuem in Wasser, so erhält man durch Krystallisation nicht wieder das ursprüngliche Salz, sondern ein vollständig verschiedenes, welches der Reihe der zweibasischen phosphorsauren Salze angehört und unter dem Namen *Pyrophosphorsaures Natron* bekannt ist.

Borsaures Natron.

§. **415.** Das neutrale borsaure Natron führt in den Künsten und Gewerben den Namen Borax. Man findet es im Handel in zwei Zuständen: *gewöhnlicher* Borax und *octaëdrischer* Borax. Diese beiden Salze unterscheiden sich nur durch die Menge ihres Krystallwassers. Der gewöhnliche Borax ist nach der Formel $NaO. 2BO^3 + 10HO$ zusammengesetzt und enthält 47,2 Procent Krystallwasser. Die Formel des octaëdrischen Borax ist $NaO.2BO^3 + 5HO$; dieses Salz enthält nur 30,8 Procent Krystallwasser.

Der gewöhnliche Borax löst sich in 2 Theilen kochendem und 12 Theilen kaltem Wasser auf; die Lösung hat eine stark alkalische Reaction. Dieses Salz ist an der Luft ein wenig efflorescirend. Erhitzt schmilzt es anfangs in seinem Krystallwasser, alsdann schäumt es auf und verbleibt als schwammige Masse, welches nichts anderes als wasserfreier Borax ist. Bei noch höherer Temperatur kommt der wasserfreie Borax in feurigen Fluß und gibt eine zähe Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht krystallisirt; sie zeigt nach dem Erstarren ein glasiges Ansehen. Die Zähigkeit des geschmolzenen Borax ist so groß, daß man denselben in lange, äußerst dünne Fäden ausziehen kann. Das Boraxglas löst in der Hitze den größten Theil der Metalloxyde auf und nimmt dadurch eigenthümliche Färbung an, welche gestattet, die verschiedenen Metalle untereinander zu unterscheiden. Diese Eigenschaft ist für die qualitative Analyse sehr werthvoll; man kann mit außerordentlich kleinen Mengen der Substanzen die bestimmtesten Reactionen hervorrufen. Man bedient sich zu diesem Zweck gewöhnlich eines Platindrahts (Fig. 120), welcher an einem Ende zu einem

Fig. 120.



Oehrchen umgebogen worden ist. Man taucht dieses Oehrchen, schwach befeuchtet, in gepulverten, wasserfreien Borax und fügt ein Körnchen des Metalloxyds hinzu, dessen Natur man erkennen will. Man schmilzt hierauf die Substanz vor dem Löthrohr (Fig. 121), erhält eine Perle, in welcher

Fig. 121.



sich das Metalloxyd auflöst und welches nach dem Erkalten eine eigenthümliche, für das Metalloxyd charakteristische Färbung annimmt.

Man bedient sich zu diesem Versuche sowohl der Spirituslampe als auch der Oellampe und selbst der Kerzenflamme. Wenn das Metall mehrere Oxydationsstufen zeigt, so kommt es nicht selten vor, daß im Borax zwei verschiedene Färbungen erhalten werden und da diese Färbungen nicht zufällige sind und nach Willkür erhalten werden können, so bedient man sich beider, um die Natur des Metalls zu ergründen. In dem leuchtenden Theil *b* der Flamme (Fig. 122), welcher sich unmittelbar vor dem

innern dunklen Kegel *a a* befindet, sind die Gase reducirend, weil die verbrennlichen Substanzen hier noch nicht vollständig verbrannt sind, vorzüglich, wenn die Spitze des Löthrohrs eine sehr feine Oeffnung hat; vor dem leuchtenden Theile *b* in *c* wirkt das Gas im Gegentheil oxydirend, weil es mit einem Ueberschuß atmosphärischer Luft gemengt ist. Man muß also den Borax in *b* erhitzen, wenn man diejenige Färbung erhalten will, welche der niedrigeren Oxydationsstufe angehört und in *c*, wenn man die Färbung der höheren Oxydationsstufe hervorbringen will.

Fig. 122.



§. 416. Der Borax wird vorzüglich in den Gewerben zum Löthen der Metalle verwendet. Das Löthen zweier Metalltheile aufeinander geschieht dadurch, daß man ein anderes Metall oder eine Metalllegirung dazwischen bringt, deren Schmelzbarkeit jedoch größer sein muß als die zu löthenden Metalle. Man steigert die Temperatur der zu löthenden Stelle so stark, daß das dazwischen liegende leichtflüssigere Metall, das sogenannte Loth schmilzt, ohne daß jedoch die zu löthenden Metalle dabei bis zum Schmelzen erhitzt werden. Damit dieses Löthen vollständig gelinge, ist es sehr wesentlich, daß die beiden Flächen der zu löthenden Metalle vollkommen rein und von allem Roste befreit seien, denn es muß das geschmolzene Loth in unmittelbare Berührung mit der Metallfläche selbst kommen. Nun oxydirt sich aber Letzteres häufig in der Temperatur, in welcher das Loth zum Schmelzen gebracht wird und das gebildete, die Metallflächen überziehende Oxyd verhindert mehr oder weniger ein vollständiges Löthen. Man begegnet diesem Uebelstande, wenn man zur Löthung eine geringe Menge Borax fügt. Dieses Salz kommt in feurigen Fluß, bildet einen firnißartigen Ueberzug auf den Metallflächen und schützt dieselben so vor Oxydation; er verbindet sich außerdem mit dem Oxyde, welches schon auf den zu löthenden Flächen vorhanden war und dient auf diese Weise zugleich als Reinigungsmittel. Paßt man dann die beiden Theile aufeinander, so wird der Borax nebst dem überflüssigen Loth herausgepreßt.

Der Borax wird vorzüglich beim Löthen des Goldes und des Silbers angewendet. Beim Löthen von Kupfer und Messing bedient man sich des Colophons oder des Salmiaks. Letztere Substanzen äußern zugleich eine reducirende Wirkung auf die metallischen Oxyde, welche sich auf der Oberfläche der Metalle befinden.

Der gewöhnliche Borax $NaO.2BoO^3 + 10HO$ ist für das Löthen unbequem, weil er, ehe er in den Fluß kommt, stark aufschäumt, wodurch Verluste desselben verursacht werden. Man zieht den octaëdrischen Borax vor, welcher blos die Hälfte Wasser enthält.

Unterschwefligsaures Natron.

§. 417. Dieses Salz ist durch seine Anwendung in der Daguerreotypie zu einer gewissen Wichtigkeit gelangt. Man bedient sich desselben, um das Silbersalz von der Platte zu entfernen, welches beim Verweilen derselben in der Camera obscura unverändert geblieben ist. Unterschwefligsaures Natron besitzt nämlich die Eigenschaft, Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht aufzulösen.

Man stellt dieses Salz durch Auflösen von Schwefel in einer heißen concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron bis zur Sättigung dar. Die Flüssigkeit scheidet beim Abdampfen unterschwefligsaures Natron in großen durchsichtigen Krystallen aus, deren Zusammensetzung der Formel $NaO.S^2O^2 + 5HO$ entspricht. Setzt man dieses Salz dem Einfluß der Wärme aus, so schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser, und regelt man die Hitze vorsichtig, so kann man aus demselben ohne Zersetzung sämmtliches Wasser entfernen; erhitzt man jedoch mehr, so zersetzt es sich in schwefelsaures Natron und in Schwefelnatrium.

Verbindung des Natrium mit dem Chlor.

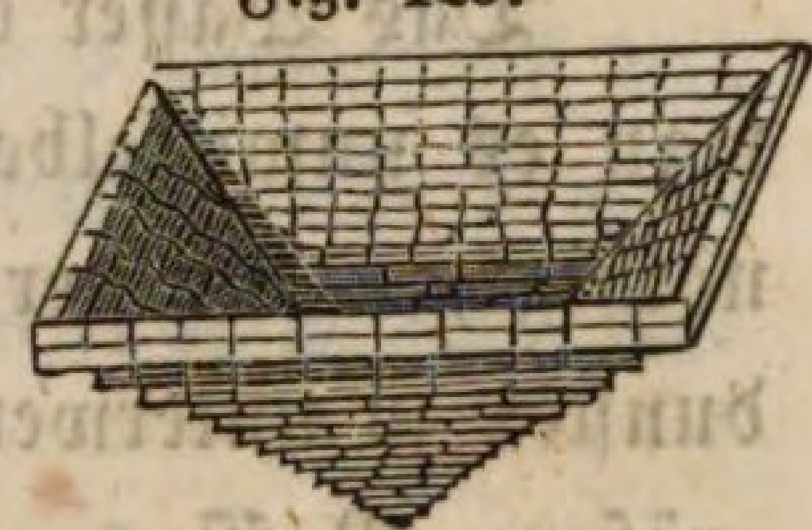
§. 418. Das Natrium bildet mit dem Chlor nur eine einzige Verbindung, nämlich unser gewöhnliches Kochsalz. Das Chlornatrium findet sich in beträchtlicher Menge im Meerwasser, woraus man einen großen Theil des im häuslichen Leben so wie in den Künsten und Gewerben benutzten Salzes darstellt. In Folge dieses seines Ursprungs nennt man das Chlornatrium auch dort, wo es

noch ausschließlich aus dem Meerwasser gewonnen wird, Seesalz. Das Chlornatrium bildet auch beträchtliche Ablagerungen im Innern der Erde und das bergmännisch gewonnene Chlornatrium führt daher den Namen Steinsalz.

Das Chlornatrium ist im kalten Wasser beinahe eben so löslich als im warmen. 100 Th. Wasser lösen 37 Th. Chlornatrium auf, so daß eine gesättigte Lösung 27 Procent enthält.

Das Chlornatrium krystallisirt in Würfeln. Geschieht diese Krystallisation bei schnellem Abdampfen, so bilden sich nur sehr kleine Krystalle; letztere häufen sich gewöhnlich an einander und bilden vierseitige Pyramiden, welche im Innern hohl sind und deren Wandungen ein treppenförmiges Ansehen zeigen (Fig. 123), weil die Reihen der kleinen Würfel gegen die Spitze der Pyramide etwas zurückgerückt sind. Die eigenthümliche Gruppirung der Krystalle wird von den Krystallographen treppenförmige Gruppirung genannt.

Fig. 123.



Das kubisch krystallisirte Chlornatrium enthält kein Wasser, bei feuchter Witterung zieht es Wasser aus der Atmosphäre an und wird dadurch feucht, verliert jedoch diese Feuchtigkeit bei trockener Witterung binnen kurzer Zeit wieder. Die großen Krystalle des Seesalzes enthalten beinahe immer Seewasser zwischen den einzelnen Krystalllagen mechanisch eingeschlossen; der Gegenwart dieses Wassers schreibt man gewöhnlich die Eigenschaft des Chlornatriums zu, auf glühende Kohlen geworfen zu decrepitiren.

§. 419. Das Steinsalz bildet Lager, welche sehr häufig in den Schichten, oder richtiger in den muldenförmigen Ablagerungen des Gypses eingeschaltet vorkommen. Bisweilen ist das Steinsalz weiß und vollkommen rein; es besitzt alsdann sehr deutlich tesserale Spaltbarkeit. In andern Fällen ist es durch Eisenoxyd gelb oder roth gefärbt. Ist das Steinsalz vollkommen rein, so fördert man es direct aus der Erde, entweder durch sogenannte Tagebaue, wenn sich das Lager nicht tief unter der Oberfläche der Erde befindet, oder man fördert es aus Schachten, in welche Querbaue münden, ebenso wie es beim Steinkohlenbergbau der Fall ist. Das geförderte Salz wird

auf Mühlen zu Pulver gemahlen. Die vorzüglichsten Steinsalzwerke sind zu Wieliczka in Polen und Cardona in Spanien.

Ist das Salz unrein, so muß man es in Wasser lösen und durch Krystallisation reinigen. Dieses Lösen geschieht sehr häufig in der Grube selbst.

§. **420.** Befinden sich im Innern der Erdkruste beträchtliche Ablagerungen von Steinsalz, so entspringen gewöhnlich in der Umgebung Salzquellen, deren man sich nicht selten mit Vortheil zur Salzgewinnung bedient hat. Diese Quellen sind immer weit entfernt, gesättigte Lösungen von Chlornatrium zu enthalten, weil sie, ehe sie zu Tage ausfließen, verschiedenen Gesteinsablagerungen begegnen, wobei sie sich mit größeren oder geringeren Mengen süßen Wassers mengen.

Das Wasser der Salzquellen ist selten reich an Salz genug, daß man es unmittelbar am Feuer verdampfen könnte, und man ist genöthigt, es an der Luft einer vorläufigen Concentration durch Verdunsten zu unterwerfen. Das Salzwasser wird mittelst Kanälen in größere Bassins geleitet. Mittelst Pumpwerken wird es in die oberen Theile eigenthümlicher Gebäude, sogenannter Gradirhäuser, geführt, von wo aus man dasselbe langsam auf ausgedehnten Flächen, welche dem Einfluß des Windes ausgesetzt sind, bedeutend verdunstet. Die Gradirhäuser bestehen in langen Gebäuden aus Holz, welche mit Dornenbündeln angefüllt sind; die größte Oberfläche derselben ist dem Winde, welcher vorzugsweise in der Gegend herrscht, oder besser demjenigen ausgesetzt, welcher die lebhafteste Verdunstung verursacht.

§. **421.** Die Darstellung des Kochsalzes aus dem Meerwasser geschieht nach zwei verschiedenen Methoden: 1) durch freiwillige Verdunstung des Wassers in flachen weitausgedehnten Bassins; 2) dadurch, daß man das Meerwasser einer niedrigen Temperatur aussetzt. Ein Theil des Wassers scheidet sich dann als Eis aus, welches man entfernt, während die übrige Flüssigkeit das Salz in einer geringen Menge Wasser aufgelöst enthält. Letztere Methode wird nur in mitternächtlichen Gegenden an den Küsten des weißen Meeres in Anwendung gebracht; sie gibt Salzlaugen, welche concentrirt genug sind,

daß man sie mit Vortheil in den Siedehäusern verdampfen kann. Die erste Methode ist in heißen Ländern, und selbst in Gegenden von gemäßigter Temperatur gänge und gebe. In Frankreich findet man sie an den Küsten des Oceans und des mittelländischen Meeres. Ein Salzgarten (marais salant) besteht der Hauptsache nach in einer ausgedehnten Fläche, die zur freiwilligen Verdampfung des Meerwassers bestimmt ist. Diese Fläche wird in eine Reihe von Abtheilungen getheilt, welche das Wasser nach und nach mit sehr geringer, jedoch nach Willkür zu regelnder Schnelligkeit durchläuft. Ist das Wasser am Ziel seines Laufes angelangt und hat es einige Zeit in den letzten Abtheilungen verweilt, so hat es den größten Theil des Salzes, welches es in Lösung enthielt, ausgeschieden. Man sammelt das Salz sofort bei seiner Bildung und läßt die Mutterlauge, sobald das sich ausscheidende Salz anfängt, in Folge seines Gemenges mit löslichen Salzen, welche in Meerwasser enthalten sind, unrein zu werden, wegfließen. Diese Mutterlaugen können nichts desto weniger andere für die Industrie nützliche Salze geben.

Unterscheidungsmerkmale für die Natronsalze.

§. 422. Wir haben uns hier mit den Merkmalen zu beschäftigen, welche zur Unterscheidung der Natronsalze von den Salzen der andern Alkalien dienen; denn wir haben gesehen (§. 399), daß sich die alkalischen Salze von allen andern leicht unterscheiden lassen.

Die unterscheidenden Merkmale der Natronsalze gründen sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften einiger Salze des Natrons, welche sich sogleich von denen der entsprechenden Kalisalzen unterscheiden. Das schwefelsaure Natron enthält, wenn es in der Kälte krystallisirt, viel Krystallwasser. Es verwittert an der Luft und kommt bei geringer Wärme in wäßrigen Fluß. Das schwefelsaure Kali ist im Gegentheil wasserfrei, verändert sich nicht an der Luft und schmilzt nicht in erhöhter Temperatur. Aehnliche Unterscheidungsmerkmale lassen sich für die beiden kohlensauren Salze aufstellen. Das kohlensaure Natron verwittert an der Luft; das kohlensaure Kali ist im Gegentheil an der Luft zerfließlich.

Das Chlornatrium bildet mit dem Platinchlorid ein Doppel-

salz, welches dem von Kalium gebildeten analog ist; das Natriumplatinchlorid jedoch ist in Wasser sehr leicht und selbst in Alkohol löslich, während das Kaliumplatinchlorid nur äußerst geringe Löslichkeit zeigt. Die Folge davon ist, daß die Kalisalze einen gelben krystallinischen Niederschlag geben, wenn man eine Lösung von Platinchlorid hineingießt, während die Natronsalze keinen Niederschlag bilden.

Ebenso geben die Natronsalze weder mit Weinsäure noch mit Ueberchlorsäure, noch mit Kieselfluorwasserstoffsäure Niederschläge, ihre Lösungen mögen so verdünnt sein wie sie wollen.

III. Lithium.

Aequivalent = 80,37.

§. 423. Das Lithium ist ein seltenes Metall; es findet sich in geringen Mengen in einigen Mineralien, unter denen die wichtigsten eine Art Glimmer, welcher den Namen Lepidolith führt, und eine Art Feldspath, welcher den Namen Petalith erhalten hat, sein dürften. Das Lithium zeigt in Bezug auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften eine große Analogie mit dem Kalium und mit dem Natrium. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Ammoniak-Verbindungen.

§. 424. Wir haben (§. 115 u. s. w.) die hauptsächlichsten Eigenschaften des Ammoniaks angegeben. Wir haben gesehen, daß die Substanz eine Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff ist, welche eine stark alkalische Einwirkung auf Reactionsfarben äußert; sie verbindet sich mit den Säuren und sättigt dieselben ebenso vollständig wie die kräftigsten Basen. Das Ammoniak ist stets organischen Ursprungs; allein seine Salze zeigen vollständige Analogie mit den entsprechenden Salzen des Natrons und des Kalis; sie werden in den Laboratorien ebenso häufig verwendet, als die Salze der beiden Alkalien.

§. 425. Es bis jetzt noch nicht gelungen, Verbindungen des

Ammoniaks mit einfachen Körpern darzustellen. Die Metalloide sind entweder ohne Einwirkung auf das Ammoniak oder sie zersetzen es. So äußert z. B. der Sauerstoff keinen Einfluß in der Kälte auf das Ammoniak; in der Wärme zersetzt er dasselbe, verbindet sich mit dem Wasserstoff, um Wasser zu bilden, während der Stickstoff frei wird. Chlor und Jod zersetzen das Ammoniak schon in der Kälte. Wir haben (§. 56, 117) die Producte dieser Zersetzung kennen gelernt.

§. **426.** Das Ammoniakgas verbindet sich direct mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren. 1 Volum Ammoniakgas verbindet sich mit 1 Volum Chlorwasserstoffgas und gibt ein weiße krystallinische Verbindung, welche man als Chlorwasserstoffammoniak $NH^3.HCl$ betrachten muß. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von Ammoniak vermengt; man erhält aus der Lösung nach dem Abdampfen Krystalle, welche nach derselben Formel $NH^3.HCl$ zusammengesetzt sind.

§. **427.** Das Ammoniak verbindet sich auch sehr gut mit den Sauerstoffsäuren und bildet wirkliche Salze, welche häufig gegen Reactionsfärbung vollständig neutral sind; sättigt man eine Auflösung von Ammoniak durch Schwefelsäure, so erhält man nach dem Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, welches nach der Formel $NH^3.SO^3 + HO$ zusammengesetzt ist, und welches dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali $KO.SO^3$ besitzt. Das Aequivalent Wasser, welches das Salz enthält, kann ihm, ohne daß eine Zersetzung desselben erfolgte, durch die Wärme nicht entzogen werden. Ein ganz ähnlicher Umstand zeigt sich bei allen Ammoniaksalzen, welche durch Sauerstoffsäure gebildet werden; sie enthalten alle 1 Aequiv. Wasser, welches zu ihrem Bestehen nöthig ist, und man kann nicht sagen, daß das Ammoniak NH^3 es sei, welches mit dem Sauerstoff die Rolle der Base spielt, sondern Ammoniak in Verbindung mit 1 Aequiv. Wasser. Wir werden auch in der Folge das Ammoniak als Base durch die Formel $NH^3.HO$ bezeichnen.

Vergleicht man das schwefelsaure Ammoniak mit dem isomorphen schwefelsauren Kali, so sieht man deutlich das Ammoniakhydrat $NH^3.HO$ dieselbe Rolle wie das Kaliumoxyd KO spielen. In Folge dieser Uebereinstimmung schreiben einige Chemiker die Formel

des Ammoniakhydrats $NH^4.O$, d. h. sie betrachten diese Substanz als das Oxyd eines eigenthümlichen Radicals NH^4, welches sie mit dem Namen Ammonium bezeichnen, und welches sie einem Metalle, z. B. dem Kalium, an die Seite stellen. Das Chlorwasserstoffammoniak $NH^3.HCl$ kann alsdann als eine Chlorverbindung des Ammoniums betrachtet werden $NH^4.Cl$, welches genau dem Chlorkalium KCl entspricht.

§. **428.** Das trockene Ammoniakgas kann sich jedoch mit den wasserfreien Säuren verbinden; allein die Zusammensetzungen, welche daraus entstehen, sind nicht wirkliche Salze. So absorbirt z. B. die wasserfreie Schwefelsäure trockenes Ammoniakgas mit großer Energie; allein es bildet sich eine Verbindung $NH^3.SO^3$, welche von dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak $(NO^3.HO)\ SO^3$ sehr verschieden ist und den Namen Sulfamid erhalten hat. Gießt man in eine Auflösung von gewöhnlichem schwefelsaurem Ammoniak einen Ueberschuß von Chlorbaryum, so schlägt sich augenblicklich alle Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt nieder, wie dies bei allen schwefelsauren Salzen der Fall ist, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden. Macht man aber denselben Versuch mit einer Auflösung von Sulfamid, so bildet sich nur ein schwacher Niederschlag von schwefelsaurem Salze, und es gelingt nur dadurch alle Schwefelsäure niederzuschlagen, daß man die Flüssigkeit lange Zeit mit einen Ueberschuß von Chlorbaryum kocht.

Wir haben also neben den gewöhnlichen Ammoniaksalzen eine Parallelreihe von Producten, welche sich von den entsprechenden Ammoniaksalzen nur dadurch unterscheiden, daß sie nicht jenes Aequivalent Constitutionswasser besitzen, welches sich in allen gewöhnlichen Ammoniaksalzen vorfindet. Diese Producte, welchen man den generischen Namen „Amidverbindungen" gegeben hat, verwandeln sich leicht in gewöhnliche Ammoniaksalze. Häufig reicht es hin, behufs dieser Umwandelung eine Amidverbindung längere Zeit mit Wasser zu kochen. Die Amidverbindung nimmt alsdann 1 Aequivalent Wasser auf und verwandelt sich in gewöhnliches Ammoniaksalz.

Chlorwasserstoff-Ammoniak.

§. 429. Wir haben gesehen (§. 117), daß sich die gasförmige Chlorwasserstoffsäure und das Ammoniak direct verbinden und eine feste Substanz, Chlorwasserstoff-Ammoniak $NH^3.HCl$, bilden; man erhält dieselbe Verbindung, wenn man die Auflösungen beider Gase mit einander vereinigt. Sie krystallisirt beim Abdampfen der Flüssigkeit. Das Chlorwasserstoff-Ammoniak ist die wichtigste aller Ammoniakverbindungen; man bedient sich desselben in den Laboratorien ausschließlich zur Darstellung des Ammoniaks (§. 115); sie findet häufige Anwendung in den Künsten und Gewerben und führt darin den Namen Salmiak. Sie löst sich in 2,7 Theilen kaltem Wasser und im gleichen Gewichte siedendem. Eine in der Wärme concentrirte Lösung gibt daher beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Salzes ab. Das Salz krystallisirt alsdann in langen Nadeln, welche aus einer Zusammenhäufung einer großen Masse kleiner regelmäßiger Octaëder bestehen. Dieses Bestreben der Krystalle, sich nach einer Axe hin durch Ansatz zu verlängern, gibt dem Salze eine große Elasticität und eine gewisse Zähigkeit, in Folge welcher es sich schwer pulvern läßt.

Der Salmiak ist in Alkohol löslich. Zum Rothglühen erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen. Um ihn flüssig zu erhalten, muß man ihn unter einem höhern Drucke, als der der Atmosphäre ist, z. B. in einer starken, vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhre, behandeln. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 1,5.

§. 430. Das Chlorwasserstoff-Ammoniak wird im Großen auf verschiedene Weise erhalten. Lange Zeit hindurch kam aller in der Industrie verwendete Salmiak aus Aegypten. Die Einwohner dieser heißen Länder, in welchen das Holz äußerst selten ist, verbrennen statt dessen Kameeldünger; sie bereiten daraus eine Art Ziegel, welche sie an der Sonne trocknen. Der Ruß, welcher sich in den Essen absetzt, in welchen man dieses Brennmaterial verbrennt, enthält viel Salmiak. Man sammelt ihn sorgfältig und verkauft ihn an die Salmiakfabrikanten, welche diesen Ruß in großen Glasballons (Fig. 124) einer höheren Temperatur aussetzen. Der Salmiak wird flüchtig und

verdichtet sich an den oberen Wandungen und im Halse dieser Flaschen. Um den Salmiak daraus zu erhalten, muß man diese Flaschen zerschlagen und bekommt so eine Art Salmiakkuchen, welche gewöhnlich durch die bei der Sublimation mit flüchtig gewordenen empyreumatischen Oele braun gefärbt sind.

Fig. 124.



Gegenwärtig stellt man den Salmiak in Europa dar. Man erhält ihn als Nebenproduct bei verschiedenen chemisch-technischen Unternehmungen. Beim Glühen der Steinkohlen in den Gasanstalten entwickelt sich viel kohlensaures Ammoniak gasförmig, welches man in Wasser oder in einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoffsäure verdichtet. Man erhält auch viel kohlensaures Ammoniak, wenn man thierische Substanzen verkohlt, um sie in den Kalium-Eisencyanürfabriken zu benutzen. Das kohlensaure Ammoniak löst sich in dem Waschwasser, welches sich in großen Tonnen befindet und von den gasförmigen Producten durchströmt wird. Man erhält auf diese Weise ammoniakalische Flüssigkeiten, welche man mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und abdampft, wobei sich der Salmiak in Krystallen ausscheidet, welchen man durch Sublimation reinigt.

Man stellt auch eine beträchtliche Menge Salmiak aus dem kohlensauren Ammoniak dar, welches sich im faulenden Urine vorfindet. Man destillirt diesen faulenden Urin in gewöhnlichen Destillirapparaten, ohne jedoch mehr als $^1/_4$ der Flüssigkeit überzudestilliren. Dieses erste Viertel enthält alles kohlensaure Ammoniak; man sättigt durch Chlorwasserstoffsäure und läßt den Salmiak krystallisiren, welchen man nachher durch Sublimation reinigt. Sehr häufig stellt man erst schwefelsaures Ammoniak dar, welches man alsdann durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man läßt die ammoniakalischen Wässer, welche man bei der Destillation erhält, durch eine dicke Lage Gyps filtriren; es findet eine doppelte Zersetzung statt, indem sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und schwefelsaures Ammoniak bildet, welches letztere in Auflösung bleibt. Man concentrirt die Flüssigkeit und setzt Kochsalz in hinreichender Menge zu, um das schwefelsaure Ammoniak in Salmiak zu verwandeln; das Ganze wird völlig zur Trockne

eingedampft und der Rückstand alsdann der Sublimation unterworfen. Der Salmiak sublimirt, während das schwefelsaure Natron auf dem Boden des Sublimations-Gefäßes zurückbleibt.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak.
(Ammonium-Sulphhydrat.)

§. **431.** Das Ammoniakgas und der Schwefelwasserstoff verbinden sich in gleichen Volumen mit einander und geben eine sehr flüchtige gelbe Verbindung. Das Aequivalent des Ammoniakgases entspricht 4 Volumen, während das des Schwefelwasserstoffes durch 2 Volumen repräsentirt wird; es ist demnach diese Verbindung (Zweifach-Schwefelwasserstoff, Bihydrosulphat) nach der Formel: $NH^3.2HS$. zusammengesetzt. Man kann jedoch durch directe Vereinigung der beiden Gase ein Einfach-Schwefelwasserstoff-Ammoniak, $NH^3.HS$ darstellen. Man muß zu diesem Zweck Ammoniak im großen Ueberschusse anwenden und das Gefäß so viel als möglich abkühlen; allein diese Verbindung zerfällt unter Ausscheidung der Hälfte seines Ammoniaks, wenn sich die Temperatur erhöht.

Man erhält Schwefelwasserstoff-Ammoniak in verschiedenen Graden der Sättigung, wenn man Salmiak mit verschiedenen Schwefelalkalien oder mit Gemengen aus gebranntem Kalk und Schwefel destillirt; es verdichten sich flüssige Producte von sehr stinkendem Geruche, welche an der Luft rauchen und von Alters her den Namen: Boyle's rauchende Flüssigkeiten führen.

Das Zweifach-Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird in den Laboratorien sehr häufig als Reagenz angewandt. Man stellt es dar, indem man Schwefelwasserstoffgas durch Ammoniakflüssigkeit leitet, bis dieselbe vollständig gesättigt ist.

Das Einfach-Schwefelwasserstoff-Ammoniak spielt gegen elektronegative Schwefelverbindungen die Rolle einer Sulphobase und bildet eine große Zahl von Schwefelsalzen. Es verbindet sich mit dem Schwefelkohlenstoff, mit dem arsenigen Sulphid, mit dem Arseniksulphid, mit dem antimonigen Sulphid u. s. w. Läßt man letztere negativen Schwefelverbindungen (Sulphosäuren) mit dem Zweifach-Schwefelwasserstoff-Ammoniak $NH^3.2HS$ digeriren, so

verdrängen sie die Hälfte des Schwefelwasserstoffgases und es bilden sich Schwefelsalze $(NH^3.HS).CS^2$, $(NH^3.HS).AsS^3$, $(NH^3.HS).AsS^5$, $(NH^3.HS)Sb^2S^3$ etc.

Schwefelsaures Ammoniak.

§. 432. Man erhält das neutrale schwefelsaure Ammoniak, $(NH^3.HO).SO^3$, durch Sättigen einer Ammoniaklösung mittelst Schwefelsäure; im Großen sättigt man jene unreinen Ammoniakflüssigkeiten, welche man bei der Destillation animalischer Substanzen erhält, mittelst Schwefelsäure; häufig zersetzt man dieselben auch durch schwefelsauren Kalk. Man läßt das Salz durch Abdampfen krystallisiren und reinigt es, indem man es so weit erhitzt, daß die organischen Substanzen sich zersetzen. Man löst es alsdann wieder auf und läßt es von Neuem krystallisiren. Das schwefelsaure Ammoniak, $(NH^3.HO)SO^3$, enthält kein Krystallwasser; es ist mit dem schwefelsauren Kali $KO.SO^3$ isomorph. Es löst sich in 2 Th. kaltem Wasser und 1 Th. kochendem auf. Dieses Salz wird durch die Hitze zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickstoff, während schwefligsaures Ammoniak $(NH^3.HO).SO^2$ sublimirt.

Setzt man zu dem neutralen schwefelsauren Ammoniak Schwefelsäure, so erhält man doppelt-schwefelsaures Ammoniak, welches man krystallisiren lassen kann.

Salpetersaures Ammoniak.

§. 433. Man erhält dieses Salz durch Sättigen einer Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mittelst Salpetersäure. Die Flüssigkeit verdampft und scheidet beim Erkalten salpetersaures Ammoniak in Krystallen aus, welche nach der Formel $(NH^3.HO).NO^5 + HO$ zusammengesetzt sind. Diese Krystalle schmelzen in geringer Hitze; erhitzt man sie mehr, so zersetzen sie sich in Wasser und in Stickoxydul. Auf diese Zersetzung ist ja die Bereitung des Stickoxydulgases gegründet (§. 131). Das salpetersaure Ammoniak schmilzt auf glühenden Kohlen unter lebhaftem Funkensprühen; hierbei bemerkt man eine röthliche Flamme, welche von der Verbrennung des Wasserstoffgases durch den Sauerstoff der Salpetersäure herrührt.

In Folge dieser Eigenschaft erhielt dieses Salz den alten Namen nitrum flammans.

Phosphorsaures Ammoniak.

§. **434.** Das Ammoniak bildet mit der Phosphorsäure mehrere bestimmte Verbindungen; die wichtigste davon ist diejenige, welche dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron $(2NaO + HO). PO^5$ entspricht. Man erhält es durch Zersetzung des doppelt-phosphorsauren Kalkes durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Die Flüssigkeit muß schwach alkalisch reagiren. Beim Abdampfen derselben scheiden sich Krystalle aus, welche nach der Formel $[2(NH^3.HO) + HO] PO^5$ zusammengesetzt sind.

Setzt man zur Lösung dieses Salzes so viel Phosphorsäure als es bereits enthielt, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit ein neues Salz, welches die Formel $(NH^3.HO + 2HO). PO^5$ hat.

Setzt man phosphorsaures Ammoniak der Einwirkung der Hitze aus, so läßt es den größten Theil seines Ammoniaks frei werden; es bleibt hierbei glasige Phosphorsäure zurück, welche jedoch immer etwas Ammoniak enthält.

Kohlensaures Ammoniak.

§. **435.** Das Ammoniak und die Kohlensäure verbinden sich in mehreren bestimmten Verhältnissen mit einander, allein diese Verbindungen sind wenig beständig und es verwandelt sich leicht die eine in die andere. Die beiden Gase verbinden sich, wenn sie trocken sind, in dem Verhältnisse mit einander, daß auf 2 Vol. Ammoniakgas 1 Vol. Kohlensäuregas kommt, vorausgesetzt, daß Ammoniak im Ueberschuß vorhanden ist. Diese Verbindung entspricht der Formel $NH^3.CO^2$. Diese Substanz löst sich leicht in Wasser und besitzt die Kennzeichen der kohlensauren Salze, woraus folgt, daß sie bei der Berührung mit Wasser sogleich 1 Aequivalent Wasser in sich aufnimmt, um sich in kohlensaures Ammoniumoxyd $(NH^3.HO). CO^2$ zu verwandeln.

Man erhält doppelt-kohlensaures Ammoniak, wenn man einen Strom von Kohlensäure durch eine Lösung von Ammoniak leitet,

solange als die Flüssigkeit noch von diesem Gase auflöst. Hat man eine sehr concentrirte ammoniakalische Lösung angewendet, so scheidet sich ein Th. des gebildeten kohlensauren Ammoniaks in Krystallen aus.

Wirkung der elektrischen Säule auf Ammoniaklösung.

§. **436.** Man bringt auf den Boden eines Glases eine Schicht Quecksilber, in welche der elektronegative Pol der Säule taucht; darüber gießt man eine concentrirte Lösung von Ammoniak, in welche der positive Pol taucht und zwar so, daß der Platindraht, in welchen dieser Pol endigt, von der Oberfläche der Quecksilberschicht 2 Millimeter entfernt ist. Es entwickeln sich sofort Gasblasen im negativen Pole, deren auch am positiven Pole nach Verlauf einiger Zeit sichtbar werden. Zugleich bemerkt man, daß das Quecksilber seine Flüssigkeit verliert und sein Volum unter völliger Beibehaltung seines metallischen Ansehens sich bedeutend vermehrt.

Man erhält dieselbe metallische Verbindung, wenn man in Quecksilber eine entsprechende Menge Kalium oder Natrium auflöst und auf das so erhaltene Amalgam eine concentrirte Lösung von Salmiak gießt. Geschieht der Versuch in einer Glasröhre, deren dritter Theil blos von Amalgam erfüllt wird, so schäumt die Masse so auf, daß sie zuletzt aus dem Glase heraussteigt.

Diese merkwürdige Verbindung ist bis jetzt nur unvollkommen studirt worden; sie ist wenig beständig und zersetzt sich in Berührung mit reinem Wasser unter Wärmeentwickelung. Die mit dem Quecksilber verbundene Substanz ist äußerst gering, denn sie bildet kaum $\frac{1}{2000}$ der Gesammtmasse.

Unterscheidungsmerkmale der Ammoniaksalze.

§. **437.** Die Ammoniaksalze unterscheiden sich von allen andern Metallsalzen mit Ausnahme der Alkalisalze, daß sie nicht durch kohlensaure Alkalien gefällt werden.

Werden die Ammoniaksalze mit einem Alkalihydrate oder mit Kalkhydrat erhitzt, so entwickeln sie Ammoniakgas, welches leicht durch seinen eigenthümlichen Geruch zu erkennen ist, indem man es bei

den geringsten Mengen von Ammoniak erkennen kann. Wenn das Ammoniaksalz in außerordentlich geringer Quantität in einem Gemenge vorhanden ist und die Spuren von Ammoniakgas, welche sich bei der Einwirkung entwickeln, nicht mehr durch ihren Geruch zu erkennen sind, so kann man die Gegenwart dieses Gases noch dadurch mit Sicherheit nachweisen, daß man an die Oeffnung der Röhre, in welcher man die Substanz mit Kalihydrat erhitzt, einen Glasstab hält, welcher mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist; entwickelt sich Ammoniak, selbst in Spuren, welche durch den Geruch nicht zu bemerken sind, so bilden sich weiße dicke Nebel in der nächsten Umgebung des befeuchteten Glasstabes.

Eine Lösung von Platinchlorid, in die Lösung eines Ammoniaksalzes gegossen, erzeugt einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher dem in Kalisalzen durch dasselbe Reagenz erhaltenen sehr ähnlich ist. Allein beide Niederschläge unterscheiden sich leicht dadurch, daß der ammoniakalische Niederschlag Ammoniakgas entwickelt, wenn man ihn mit einem Alkali-Hydrate erhitzt. Man erkennt ihn übrigens noch leichter, wenn er in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt wird. Beide Doppelsalze zersetzen sich in diesem Falle, das Chlorkalium-Platinchlorid verwandelt sich in Chlorkalium und in metallisches Platin, so daß man mittelst Wasser Chlorkalium aus dem Gemenge ausziehen kann, während Chlorammonium-Platinchlorid sich in metallisches Platin und in Salmiak zersetzt, welcher letztere in Gestalt eines weißen Rauches flüchtig wird, so daß, wenn man den Rückstand mit Wasser behandelt, Letzteres nichts aufzulösen vermag.

II. Metalle der alkalischen Erden.

I. Baryum.

Aequivalent = 858,0.

§. 438. Man kann das Baryum*) durch Zersetzung seines Oxyds mittelst der elektrischen Säule darstellen. Ebenso erhält man dieses Metall, wenn man wasserfreien Baryt mittelst Kaliumdampf in der Rothglühhitze zersetzt.

Das Baryum zeigt die Farbe und den Glanz des Silbers und besitzt eine gewisse Hämmerbarkeit. Es schmilzt in der Rothglühhitze und ist nicht flüchtig genug, um destillirt werden zu können. Es ist dichter als concentrirte Schwefelsäure, denn ein Baryumkügelchen fällt in derselben zu Boden.

Das Baryum hat große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es oxydirt sich schnell an der Luft und zersetzt selbst in der Kälte das Wasser sofort. Die Verbindungen des Baryums unterscheiden sich durch ihre große Dichtigkeit von den Verbindungen der Alkalimetalle, der Metalle der alkalischen Erden und der Erdenmetalle. Dieser Eigenschaft verdankt das Metall seinen Namen (von βαρύς = schwer).

Verbindung des Baryums mit dem Sauerstoff.

§. 439. Das Baryum bildet zwei Verbindungen mit dem Sauerstoff: Baryumoxyd BaO und Baryumsuperoxyd BaO^2.

Baryumoxyd oder Baryt. Man begegnet in der Natur zwei unlöslichen Barytsalzen: kohlensaurer Baryt und schwefelsaurer Baryt. Sie können beide zur Darstellung des Baryts dienen. Der kohlensaure Baryt verliert im heftigen Schmiedefeuer geglüht seine Kohlensäure vollständig und bleibt als Baryt zurück. Es reicht eine viel niedrigere Temperatur hin, wenn man den kohlensauren Baryt vorher mit Kohle vermengt;

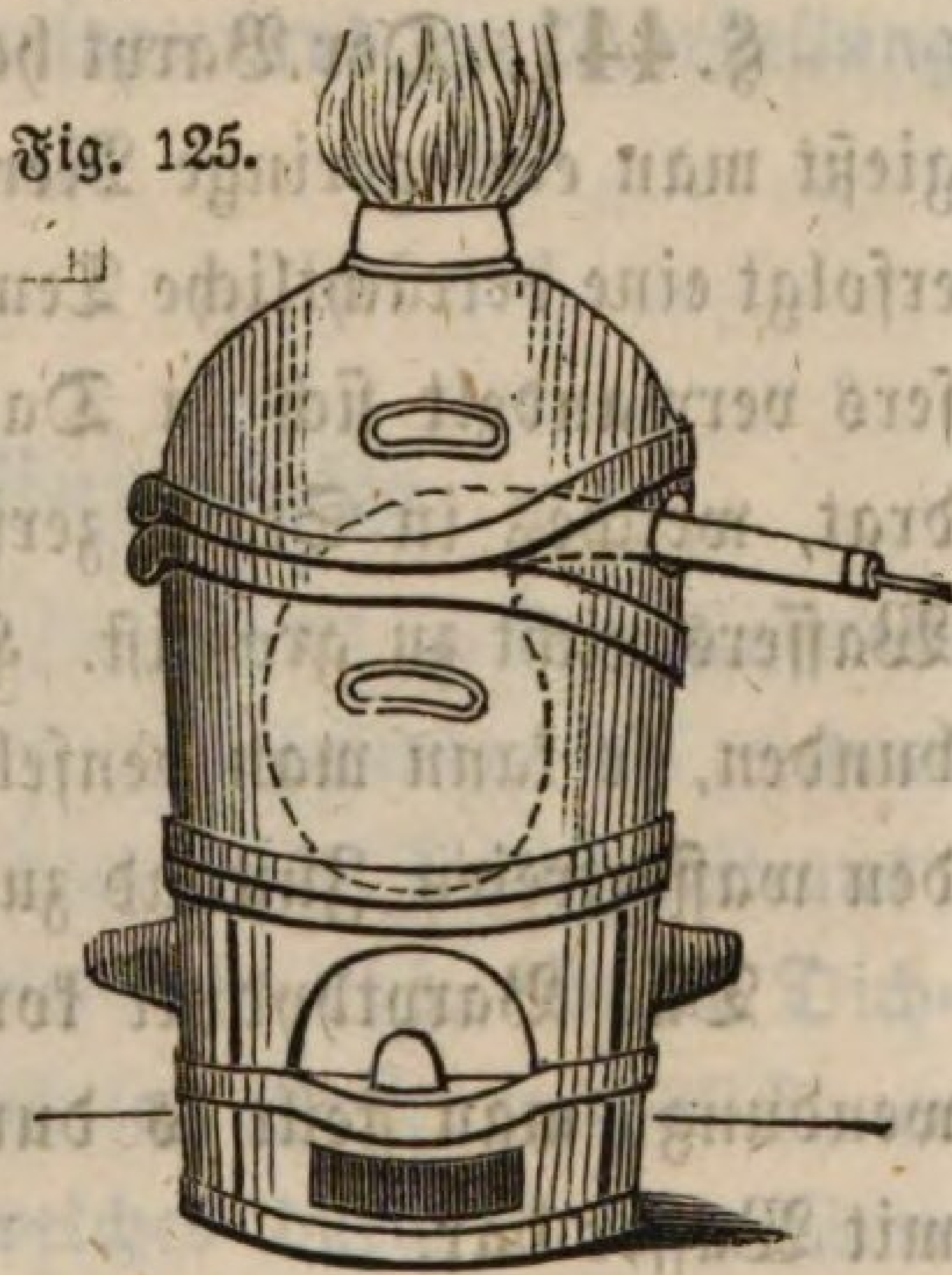
---

*) Der Baryt wurde im Jahre 1794 durch Scheele entdeckt; 1807 isolirte Davy das Baryum, indem er Baryt durch die elektrische Säule zersetzte. Auf dieselbe Weise isolirt man Calcium und Strontium.

das kohlensaure Salz wird alsdann viel leichter zersetzt, weil die Kohle sich eines Theils des Sauerstoffs der Kohlensäure zu bemächtigen strebt. Es entwickelt sich Kohlenoxydgas, während der Baryt in diesem Falle mit Kohle gemischt zurückbleibt, was keinen Uebelstand verursacht, wenn man diese Base in Wasser aufzulösen beabsichtigt.

Gewöhnlich löst man den kohlensauren Baryt in Salpetersäure auf und verdampft die erhaltene Lösung; der salpetersaure Baryt krystallisirt im wasserfreien Zustande. Man bringt in eine Porzellanretorte (Fig. 125), deren Mündung man mit einem durchbohrten Kork verstopft, den zu zersetzenden salpetersauren Baryt. Die Retorte wird nach und nach in einem Reverberirofen erhitzt, solange als sich noch Gas entwickelt; der Baryt bleibt in Gestalt einer porösen Masse von grauweißer Farbe zurück, welche ein geschmolzenes Ansehen zeigt. Aber nicht der Baryt hat eine Schmelzung erlitten, denn dieser ist in der Temperatur unserer Oefen unschmelzbar, sondern der salpetersaure Baryt. Letzteres Salz schmilzt bei der ersten Einwirkung der Hitze, in dem Maße aber, in welchem es sich zersetzt, vermindert sich seine Flüssigkeit, die Masse wird teigförmig und erscheint zuletzt durch die Gasblasen, welche sich aus ihr entwickeln, mehr oder weniger blasig. Der wasserfreie Baryt schmilzt selbst in höchsten Hitzgraden nicht, welche wir mittelst des Sauerstoffgebläses hervorzubringen im Stande sind.

Fig. 125.



§. **440.** Um Baryt aus dem natürlichen schwefelsauren Baryt darzustellen, muß man Letzteren zunächst durch Glühen, mit Kohlen gemengt, in Schwefelbaryum verwandeln. Zu diesem Zweck wird der fein gepulverte schwefelsaure Baryt mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kohlen gemengt und alsdann setzt man zu diesem Gemenge eine gewisse Quantität Oel, um einen zusammenhängenden Teig zu bilden, welchen man in einem hessischen Tiegel der Rothglühhitze aussetzt. Der Zusatz von

Oel hat den Zweck, alle Theilchen des schwefelsauren Baryts womöglich mit Kohlentheilchen in innige Berührung zu bringen. Das Oel, welches die Masse einsaugt, wird durch die Hitze zersetzt und hinterläßt Kohle, innig mit Salztheilchen vermengt, zurück. Die geglühte Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, welches das Schwefelbaryum auflöst. Man gießt alsdann geringe Mengen Salpetersäure in die filtrirte Lösung; das Schwefelbaryum verwandelt sich in salpetersauren Baryt und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas. Man erhält den salpetersauren Baryt durch Abdampfen der Flüssigkeit, welcher durch Glühen kaustischen und wasserfreien Baryt gibt, dessen Dichtigkeit ungefähr viermal größer als die des Wassers ist.

§. 441. Der Baryt hat eine große Verwandtschaft zum Wasser; gießt man eine geringe Menge Wasser auf ein Stückchen Baryt, so erfolgt eine beträchtliche Temperaturerhöhung und ein Theil des Wassers verwandelt sich in Dampf. Der Baryt verwandelt sich in Hydrat, welches in Staub zerfällt, wenn die Menge des hinzugefügten Wassers nicht zu groß ist. Hat sich der Baryt einmal mit Wasser verbunden, so kann man denselben durch die Hitze allein nicht wieder in den wasserfreien Zustand zurückführen.

Das Barythydrat kommt häufig in den Laboratorien in Anwendung, man stellt es durch Behandlung des wasserfreien Baryts mit Wasser dar.

Das Barythydrat krystallisirt in Gestalt dünner Blättchen oder, wenn die Krystallisation langsam erfolgt, in großen, prismatischen Krystallen. Es enthält 10 Aequiv. Wasser und seine Formel ist demnach $BaO + 10HO$. Diese Krystalle verlieren leicht 9 Aequivalent Wasser durch den Einfluß der Wärme und werden dadurch in Einfach-Barythydrat $BaO + HO$ übergeführt, welches durch die Wärme keine Zersetzung erleidet. Das Einfach-Barythydrat schmilzt in der Rothglühhitze und ist nicht merklich flüchtig. Es löst sich in 2 Theilen kochendem und in 20 Theilen kaltem Wasser auf. Seine Lösung ist stark alkalisch, zieht schnell die Kohlensäure der Luft an und trübt sich durch letztere, indem sich unlöslicher, kohlensaurer Baryt bildet.

Das Barythydrat und alle löslichen Verbindungen des Baryums wirken als starke Gifte.

§. 442. Das Barymoxyd wird in Superoxyd umgewandelt, wenn man es in einem Strome von Sauerstoffgas bei einer Temperatur von 300 bis 400° erhitzt. Man bringt den Baryt in Form kleiner Bruchstücke in eine Retorte von grünem Glase, bis auf deren Boden hinab man einen Strom von Sauerstoffgas leitet. Das Barymoxyd absorbirt den Sauerstoff, ohne daß die Stücke hierbei ihre Form verändern; ihre Farbe wird etwas in das Graue umgewandelt. Das Baryumsuperoxyd vereinigt sich leicht mit dem Wasser; es bildet sich ein weißes Hydrat, welches im Wasser nur wenig löslich ist; kocht man Baryumsuperoxyd mit Wasser, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff und man findet nachher Baryt in Wasser gelöst. Wir haben gesehen (§. 101), daß das Baryumsuperoxyd zur Darstellung des oxydirten Wassers benutzt wird. Baryumsuperoxyd.

Barymoxyd- oder Barytsalze.

§. 443. Dieses Salz findet sich in der Natur in krystallisirtem Zustande; es erfüllt häufig Gangspalten der Urgebirge. Es zeichnet sich unter den erdigen Mineralien durch seine hohe Dichtigkeit aus; die Mineralogen nennen es deshalb Schwerspath. Seine Dichtigkeit ist 4,4. Der schwefelsaure Baryt ist im Wasser unlöslich; er löst sich selbst nicht merklich in Wasser, welches durch Salpetersäure oder durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Man kann ihn leicht durch doppelte Zersetzung darstellen, wenn man die Auflösung eines schwefelsauren Salzes oder selbst blos Schwefelsäure in eine Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum gießt. Wir haben gesehen, daß man sehr häufig die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts benutzt, um die in einer Lösung befindliche Schwefelsäure niederzuschlagen. Wenn man keine andere Säure in die Flüssigkeit bringen will, so schlägt man die Schwefelsäure mittelst Barythydrat nieder. Damit der schwefelsaure Baryt sich leicht in Gestalt eines schweren Pulvers ausscheide, welches in der Flüssigkeit zu Boden fällt, ist es gut, die Flüssigkeit vorher bis zum Sieden zu erhitzen; letzteres darf jedoch nicht geschehen, wenn die Wärme anderweitige zu vermeidende Zersetzungen einleitet. Schwefelsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, allein derselbe scheidet sich wieder aus, wenn man die Flüssigkeit verdünnt.

Salpetersaurer Baryt. §. 444. Wir haben gesehen (§. 439), wie man salpetersauren Baryt aus natürlichem kohlensaurem oder schwefelsaurem Baryt darstellt. Der salpetersaure Baryt krystallisirt in regelmäßigen, wasserfreien Octaëdern. Dieses Salz ist in 8 Theilen kaltem und 4 Theilen kochendem Wasser löslich. Es ist viel weniger in einer sauren Flüssigkeit löslich und es scheidet sich als Krystallmehl aus Flüssigkeiten, welche viel Salpetersäure enthalten.

Kohlensaurer Baryt. §. 445. Der kohlensaure Baryt findet sich in der Natur nicht selten krystallisirt; er führt den mineralogischen Namen Witherit. Man stellt diesen Körper durch doppelte Zersetzung dar, indem man ein kohlensaures Alkali in eine Lösung von salpetersaurem Baryt oder von Chlorbaryum gießt. Der kohlensaure Baryt schmilzt in der Weißgluth und zersetzt sich unter Entwickelung von Kohlensäure. Dieses Salz ist äußerst wenig löslich in Wasser, denn letzteres löst kaum $\frac{1}{4000}$ im Wasser auf; die Löslichkeit wird größer, wenn das Wasser Kohlensäure enthält.

Verbindung des Baryums mit dem Schwefel.

§. 446. Wir haben schon gesagt, daß man das Einfach-Schwefelbaryum durch Glühen des schwefelsauren Baryts mit Kohle erhält. Der Rückstand gibt, mit kochendem Wasser behandelt, eine gelbe Flüssigkeit, welche weiße Krystallamellen von Einfach-Schwefelbaryum ausscheidet. Löst man diese Krystalle von Neuem in Wasser, so erhält man eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Die gelbe Farbe des ursprünglichen Auszugs rührt davon her, daß dieselbe immer eine geringe Menge von Vielfach-Schwefelbaryum enthält.

Man kann Baryum-Polysulphurete durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelbaryum erhalten.

Verbindung des Baryums mit dem Chlor.

§. 447. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Baryums mit dem Chlor, welche man leicht durch Auflösen von natürlichem

kohlensaurem Baryt in Chlorwasserstoffsäure erhält. Man kann gleichfalls das Chlorbaryum dadurch darstellen, daß man schwefelsauren Baryt zunächst durch Glühen mit Kohlen in Schwefelbaryum verwandelt und die Lösung desselben durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die Lösung gibt beim Verdampfen Chlorbaryum in Krystallen, welche nach der Formel $BaCl + 2HO$ zusammengesetzt sind. Dieses Salz gibt leicht sein Wasser in der Wärme ab; das wasserfreie Chlorbaryum schmilzt in der Rothglühhitze.

Das Chlorbaryum löst sich in 2,3 Theile Wasser von 16° und in 1,3 Theile kochendem Wasser auf.

Unterscheidungsmerkmale der Barytsalze.

§. 448. Die Barytsalze werden durch Ammoniak nicht niedergeschlagen, vorausgesetzt, daß letztere Base vollkommen rein ist, d. h. daß sie nicht kohlen- oder schwefelsaure Salze enthält.

Das kohlensaure Ammoniak so wie die kohlensauren Salze der Alkalien schlagen den Baryt als unlöslichen kohlensauren Baryt nieder.

Die Schwefelsäure so wie die schwefelsauren Salze erzeugen in Lösungen von Baryumverbindungen einen weißen, in Wasser so wie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vollständig unlöslichen Niederschlag. Mit Hülfe dieser Merkmale weist man gewöhnlich die Gegenwart einer Baryumverbindung in einer Lösung nach. Die Strontian- und Bleisalze zeigen ein ähnliches Verhalten; allein man unterscheidet die Salze des Strontians von denen des Baryts durch verschiedene Kennzeichen, welche wir weiter unten anführen werden. Die Bleisalze unterscheiden sich von den Barytsalzen dadurch, daß erstere von Schwefelwasserstoff geschwärzt werden, während die Baryumverbindungen farblos bleiben.

II. Strontium.

Aequivalent = 548,0,

§. 449. Das Strontium*) zeigt mit dem Baryum in allen Verbindungen vollständige Analogie. Man erhält diese Verbindungen nach Methoden, die denen völlig ähnlich sind, deren man sich zur Darstellung der entsprechenden Baryumverbindungen bedient.

Das Strontium findet sich ebenso wie das Baryum in der Natur als kohlen- und schwefelsaures Strontiumoxyd. Die kohlensaure Strontianerde führt den mineralogischen Namen Strontianit, weil dieses Mineral zuerst am Kap Strontian in Schottland aufgefunden wurde. Nach seinem Fundorte hat man demnach auch den Namen Strontium für das Metall gebildet. Die schwefelsaure Strontianerde führt bei den Mineralogen den Namen Cölestin. Man findet den Cölestin an verschiedenen Orten. Die Gypslager von Montmartre bei Paris enthalten abgeplattete Nieren, welche aus kleinen Krystallen von Cölestin, kohlensaurem Kalk und Gyps bestehen.

Das Strontium wird ebenso aus dem Strontian dargestellt, wie das Baryum aus dem Baryt.

Verbindung des Strontiums mit dem Sauerstoff.

§. 450. Das Strontium bildet mit dem Sauerstoff zwei feste Verbindungen: Strontiumoxyd SrO und Strontiumsuperoxyd SrO^2.

Das Strontiumoxyd oder Strontian wird, wie der Baryt, aus dem natürlichen kohlensauren oder schwefelsauren Salze dargestellt, und wir brauchen uns hier nicht weiter bei der Darstellungsart aufzuhalten. Das Strontian erscheint, durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, als eine poröse Masse von weißlichgrauer Farbe, ähnlich wie der Baryt.

Das Strontiumoxyd verbindet sich mit dem Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Das Hydrat löst sich in Wasser, und da es in der Wärme viel löslicher ist, als in der Kälte, so scheidet

*) Das Strontiumoxyd (Strontianerde) wurde im Jahre 1793 von Klaproth und Hope entdeckt.

sich ein großer Theil des Hydrats beim Abkühlen der Lösung in Krystallen aus. Das krystallisirte Strontiumoxyd ist nach der Formel $SrO + 10HO$ zusammengesetzt. Unterwirft man es dem Einfluß der Wärme, so verliert es leicht 9 Aequivalent Wasser; das letzte Aequivalent jedoch behält es in der höchsten Temperatur, welche wir in unseren Schmelzöfen zu erreichen im Stande sind.

Man erhält Strontiumsuperoxyd, wenn man oxydirtes Wasser in eine Auflösung von Strontianhydrat gießt. Das Strontiumsuperoxyd scheidet sich in Gestalt kleiner Krystallblättchen aus.

Strontiansalze.

§. 451. Man stellt den salpetersauren Strontian wie den salpetersauren Baryt aus dem natürlichen kohlen- oder schwefelsauren Strontian dar. Der salpetersaure Strontian krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in regelmäßigen Octaëdern, welche vollkommen wasserfrei sind. Läßt man dieses Salz in niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet es sich in anderer Krystallform und mit Hydratwasser verbunden aus. Seine Formel ist alsdann: $SrO.NO^5 + 5HO$. **Salpetersaurer Strontian.**

Der salpetersaure Strontian wird in der Feuerwerkskunst angewendet, und theilt der Flamme brennender Körper eine schön purpurrothe Färbung mit. Alle Strontianverbindungen besitzen diese Eigenschaft. Man erhält die bengalische Flamme durch Entzünden eines Gemisches aus 40 Theilen salpetersaurem Strontian, 13 Theilen Schwefelblumen, 10 Theilen chlorsaurem Kali und 4 Theilen Antimonoxydsulphuret.

§. 452. Kohlensaurer Strontian findet sich, wie bereits bemerkt wurde, als Strontianit fertig gebildet in der Natur vor. Man erhält ihn leicht durch doppelte Zersetzung, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Alkali in salpetersauren Strontian gießt. Der kohlensaure Strontian zersetzt sich vollständig in der Weißglühhitze und schmilzt nicht wie der kohlensaure Baryt vor seiner Zersetzung. **Kohlensaurer Strontian.**

§. 453. Der schwefelsaure Strontian ist das gewöhnlichste Strontiummineral. Man kann dieses Salz durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man schwefelsaures Alkali in eine Lösung von salpetersaurem Strontian gießt. Der schwefelsaure Strontian ist im **Schwefelsaurer Strontian.**

Wasser sehr löslich; doch ist derselbe weniger unlöslich, als der schwefelsaure Baryt; denn Wasser, mit welchem man schwefelsauren Strontian hat längere Zeit digeriren lassen, trübt sich nicht unbeträchtlich, wenn man es mit einer Lösung eines Barytsalzes zersetzt.

Verbindung des Strontiums mit dem Chlor.

§. 454. Das Chlorstrontium wird durch Zersetzung des natürlichen kohlensauren Salzes mittelst Chlorwasserstoffsäure, oder durch Zersetzung des Schwefelstrontiums aus dem natürlichen schwefelsauren Salze erhalten. Diese Verbindung ist im Wasser sehr löslich, so daß sie schon in feuchter Luft zerfließt. Sie löst sich beträchtlich in concentrirtem Alkohol, welcher Chlorbaryum nicht löst. Man bedient sich häufig dieser Eigenschaft, um die beiden Chlormetalle zu scheiden, wenn sie mit einander gemengt sind. Das krystallisirte Chlorstrontium ist nach der Formel: $SrCl + 6HO$ zusammengesetzt.

Unterscheidende Merkmale der Strontiansalze.

§. 455. Die Strontiansalze werden durch reines Ammoniak nicht niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen den Strontian als kohlensaures Salz nieder.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze geben in der Lösung einer Strontiumverbindung einen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian, welcher vollständig demjenigen gleicht, welchen man in Baryumverbindungen erhält. Allein die Strontiansalze unterscheiden sich leicht von den Barytsalzen, indem sie durch eine Lösung von chromsaurem Kali nicht gefällt werden, während man durch dieses Reagenz in Barytlösungen einen gelben Niederschlag erhält. Die Kieselfluorwasserstoffsäure gibt in Barytsalzen einen Niederschlag, während die Strontiansalze dadurch nicht niedergeschlagen werden.

Die Strontiumverbindungen theilen der Flamme brennender Körper eine schön purpurrothe Färbung mit.

III. Calcium.

Aequivalent = 250,0.

§. 456. Das Calcium ist ein in der Natur sehr verbreitetes Metall. In Verbindung mit dem Sauerstoff und der Kohlensäure bildet es kohlensaures Calciumoxyd oder kohlensaure Kalkerde, welche in mächtigen Lagen in allen Sedimentformationen vorkommt. Der schwefelsaure Kalk, Gyps genannt, bildet gleichfalls beträchtliche Massen, welche man in der tertiären und secundären Formation antrifft. Das Calciumoxyd endlich findet sich in Verbindung mit der Kieselsäure unter den Gemengtheilen einer großen Zahl von Mineralien, aus denen die Urgebirge zusammengesetzt sind. Die Kalkerde findet sich auch reichlich in organischen Körpern; die Muscheln der Mollusken bestehen aus sehr reiner kohlensaurer Kalkerde, und die Knochen der Thiere enthalten eine beträchtliche Menge phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde.

Das Calcium wird genau so aus der Kalkerde dargestellt, wie das Baryum aus der Baryterde; das Metall ist weißglänzend, dem Silber sehr ähnlich, und schmilzt nur in sehr hoher Temperatur. Es absorbirt sehr schnell Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in Oxyd. Wasser wird schon in gewöhnlicher Temperatur lebhaft durch Calcium zersetzt; es entwickelt sich Wasserstoffgas unter Bildung von Calciumoxydhydrat.

Verbindung des Calciums mit dem Sauerstoff.

§. 457. Man kennt zwei Verbindungen des Calciums mit dem Sauerstoff: Calciumoxyd CaO, die sogenannte **Kalkerde**, und Calciumsuperoxyd CaO^2.

Die Kalkerde wird nicht blos in den Laboratorien, sondern auch in den Künsten und Gewerben fortwährend gebraucht; sie ist der wesentlichste Gemengtheil des Mörtels, wie wir ihn zu architektonischen Zwecken verwenden.

Man stellt die reine Kalkerde durch Glühen (Brennen) des natürlichen kohlensauren Kalkes dar. Will man sich nur eine geringe Menge zu chemischen Zwecken verschaffen, so wählt man etwas kry-

stallisirten farblosen Kalkspath oder Bildhauermarmor und glüht denselben in einem Hessischen Tiegel in Schmiedefeuer stark aus. Will man vollkommen reine Kalkerde haben, so thut man besser, den kohlensauren Kalk in Salpetersäure aufzulösen, mit welcher man das Kalkpulver so lange in der Wärme digerirt, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Man kann einige Zeit die Flüssigkeit mit etwas überschüssigem Kalk kochen, welcher die fremdartigen Metalloxyde, wie z. B. die Thonerde, Eisenoxyde, wenn sie den Kalk verunreinigen, niederschlägt. Die Kalkerde ist eine weiße amorphe Masse, welche die äußere Gestalt der Kalksteinbruchstücke, aus denen man sie durch Glühen gewonnen hat, beibehält; ihre Dichtigkeit ist ungefähr 2,3. Sie hat einen kaustischen Geschmack und bläuet die durch Säuren geröthete Lackmustinctur sehr stark. Die Kalkerde schmilzt selbst in den höchsten Temperaturen, welche wir in unseren Oefen erzeugen können, nicht; erhitzt man sie jedoch vor dem Knallgasgebläse, so beginnt eine schwache Schmelzung derselben.

Die Kalkerde verbindet sich mit dem Wasser; es entwickelt sich viel Wärme und ein Theil des zugesetzten Wassers entweicht dampfförmig. Die Temperaturerhöhung, welche während dieser Verbindung stattfindet, ist häufig groß genug, um die Entzündung von Schießpulver zu bewirken. Die höchste Wärmeentwickelung findet statt, wenn man zur Kalkerde die Hälfte ihres Gewichtes Wasser hinzufügt. Wenn man die Vereinigung der Kalkerde mit Wasser veranlaßt, so sagt man, der Kalk wird gelöscht. Man bezeichnet unter dem Namen gelöschten Kalk Kalkhydrat, um es von dem wasserfreien Kalk zu unterscheiden, welchen man mit dem Namen frischgebrannter Kalk bezeichnet. Die Kalkerde vermehrt beim Löschen ihr Volum ziemlich bedeutend, und man sagt, sie schwelle auf, quelle auf. Setzt man nicht zu viel Wasser hinzu, so bildet sich Einfach-Kalkhydrat $CaO + HO$, welches in Gestalt eines weißen leichten, weich anzufühlenden Pulvers zurückbleibt. Durch Zusatz einer größeren Menge Wasser erhält man einen milchigen Teig, welcher den Namen Kalkmilch führt.

Das Wasser, welches mit der Kalkerde in Berührung gewesen ist, enthält von dieser Base eine gewisse Menge aufgelöst und zeigt

eine sehr starke alkalische Reaction; es hat den Namen Kalkwasser erhalten. Das Wasser enthält jedoch eine äußerst geringe Menge Kalk; denn 1000 Theile Wasser lösen kaum 1 Theil Kalkerde auf. Das Kalkwasser findet häufig in den Laboratorien Anwendung. Um es immer vorräthig zu haben, bringt man eine gewisse Menge gelöschten Kalk in eine große Flasche, welche man völlig mit destillirtem Wasser anfüllt und gut verkorkt aufbewahrt. Man schüttelt diese Flasche von Zeit zu Zeit, um das Wasser möglichst vollständig zu sättigen. Das überschüssige Kalkhydrat lagert sich am Boden der Flasche ab, und man kann das darüber stehende Kalkwasser vorsichtig mit einem Heber abheben. Füllt man jedesmal bei Abheben von Kalkwasser die entsprechende Menge destillirten Wassers wieder nach, so bleibt man immer im Besitz von gesättigtem Kalkwasser. Das Kalkwasser zieht äußerst begierig Kohlensäure aus der Luft an, es bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein weißes Häutchen von kohlensaurer Kalkerde. Läßt man Kalkwasser langsam unter dem Recipienten der Luftpumpe verdunsten, so scheidet sich Kalkhydrat CaO.HO in Form kleiner Krystalle aus. Die Kalkerde ist in der Wärme weniger löslich, als in der Kälte; denn kaltgesättigtes Kalkwasser trübt sich, wenn man seine Temperatur erhöht.

Frisch gebrannter Kalk zieht, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, Wasser und Kohlensäure aus derselben an; zerfällt in Staub und zersetzt sich nicht mehr, wenn man ihn mit Wasser befeuchtet; man sagt alsdann, der Kalk hat sich an der Luft trocken gelöscht.

§. 458. Der Kalk wird zur Bereitung des Mörtels benutzt; er ist ein wesentlicher Bestandtheil desselben. Man bereitet den Kalk im Großen, indem man kohlensaure Kalkerde, gewöhnlichen Kalkstein, in Schachtöfen, sogenannten Kalköfen, brennt. Der Kalkstein ist selten vollkommen reiner kohlensaurer Kalk; fast immer enthält er mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Magnesia, Eisenoxyd, Quarz, Thon u. s. w. Die Güte des Kalkes hängt wesentlich vom Grade der Reinheit des Kalksteins ab, dessen man sich zu seiner Bereitung bedient hat, und von der Beschaffenheit der fremdartigen Substanzen, welche letzterer enthält. Finden sich nämlich im Kalkstein größere Mengen dieser fremdartigen Substanzen, so erhält der

Kalk Eigenschaften, welche wesentlich von denen verschieden sind, die wir der reinen Kalkerde zugesprochen haben (§. 457). Der Kalk erhitzt sich alsdann sehr wenig mit Wasser; er schwillt sehr wenig auf und gibt mit Wasser keinen bindenden Teig. Man sagt alsdann, der Kalk ist mager. Rührt der Kalk von einem Kalkstein her, welcher nur wenig fremdartige Substanzen enthält, so nähert er sich in seinen Eigenschaften sehr der chemisch reinen Kalkerde. Er schwillt bedeutend mit Wasser und entwickelt beim Löschen die gehörige Wärme; man sagt alsdann, der Kalk ist fett.

§. 459. Man erhält Calciumsuperoxyd CaO^2, wenn man oxydirtes Wasser in Kalkwasser gießt; das Superoxyd scheidet sich in Gestalt kleiner krystallinischer Lamellen aus. Diese Verbindung ist sehr wenig beständig; sie verliert unter dem Einfluß der Wärme sehr leicht die Hälfte ihres Sauerstoffs.

Kalksalze.

Schwefelsaurer Kalk.

§. 460. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur in zwei verschiedenen Zuständen vor: als wasserfreie schwefelsaure Kalkerde $CaO.SO^3$, welche von den Mineralogen Anhydrit genannt wird, und als schwefelsaures Kalkhydrat nach der Formel $CaO.SO^3 + 2O$ zusammengesetzt, welches unter dem Namen Gyps hinlänglich bekannt ist.

Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk $CaO.SO^3 + 2HO$ wird bisweilen in wohlausgebildeten Krystallen gefunden, welche durch ihre geringe Härte leicht von anderen Mineralien unterschieden werden können; sie lassen sich durch die Fingernägel ritzen. In anderen Fällen findet man den Gyps in abgeplatteten linsenförmigen Massen, deren Außenflächen schwach geründet sind. Diese Massen lassen sich leicht nach einer bestimmten Richtung hin spalten, und derartige Spaltungsformen besitzen die Gestalt einer eisernen Lanze (Fig. 126). In Folge dieser Eigenschaft hat man die betreffende Gypsvarietät mit dem Ausdruck lanzettförmiger Gyps (gypse en fer de lance), im Deutschen jedoch häufiger schwalbenschwanzförmiger Gyps, benannt. Man kann mit einem Federmesser diese Varietät in äußerst dünne Lamellen spalten, welche vollkommen durchsichtig und farblos

sind. Diese Lamellen zerbrechen nach zwei anderen Spaltungsrichtungen, durch welche sie eine rhomboëdrische Form erhalten, sehr leicht unter den Händen.

Fig. 126.



Die Gypskrystalle sind sehr häufig unregelmäßig in einander verschlungen, und bilden bei möglichster Kleinheit der Krystalle in diesem Falle den sogenannten Alabaster, welcher bald in schneeweißen Massen auftritt, bald durch Eisenoxydhydrat gefärbt erscheint. Der Alabaster wird zu verschiedenen Gegenständen der Ornamentik, zu Vasen, Gehäusen von Stutzuhren u. dgl. verwendet. Der gewöhnliche Gyps ist gleichfalls häufig von krystallinisch körniger Structur; allein in den meisten Fällen mit fremden Substanzen, wie kohlensaurem Kalk, Thon und Sand, verunreinigt.

§. **461.** Der schwefelsaure Kalk ist im Wasser wenig löslich; 1000 Theile Wasser lösen in gewöhnlicher Temperatur 2 Theile Gyps auf. Die Löslichkeit dieses Salzes nimmt mit der Temperatur ab; eine in der Kälte gesättigte Lösung trübt sich merklich, wenn man sie auf 100° erhitzt.

Verdampft man eine Lösung von schwefelsaurem Kalk möglichst langsam, so erhält man daraus kleine glänzende Kryställchen von der Form des natürlichen Gypses.

§. **462.** Der Gyps verliert, auf 120 bis 130° erhitzt, vollständig sein Wasser und verwandelt sich dadurch in wasserfreien schwefelsauren Kalk; allein er nimmt in diesem Falle sehr leicht wieder Wasser auf, und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Diese Eigenschaft besitzt jedoch nur derjenige Gyps, welcher nicht zu stark erhitzt wurde. Erhöht man die Temperatur blos bis auf 160°, so nimmt die wasserfreie Substanz sein Wasser nur sehr langsam wieder auf. Der natürliche wasserfreie schwefelsaure Kalk, Anhydrit, vereinigt sich nicht mit dem Wasser; er verhält sich also wie Gyps, welcher der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist. Der schwefelsaure Kalk schmilzt in der Rothglühhitze und erhärtet beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche dieselben Spaltungsrichtungen besitzt, wie der Anhydrit.

Auf die Eigenschaft des Gypses, sein Krystallwasser in erhöhter Temperatur zu verlieren und dasselbe sofort wieder aufzunehmen, wenn man ihn mit Wasser in Berührung bringt, gründet sich seine Anwendung als Mörtel und zu Abgüssen. Mengt man entwässerten und in feines Pulver übergeführten Gyps mit Wasser, so bildet sich ein dünner Brei, in welchem anfangs die kleinen Theilchen des wasserfreien Gypses rein mechanisch mit dem Wasser gemengt erscheinen; allein sehr bald verbindet sich der schwefelsaure Kalk wirklich mit dem Wasser und es entsteht schwefelsaures Kalkhydrat. Ein Theil des Wassers verschwindet für die Beobachtung; die unzusammenhängenden Theilchen, welche in der Masse suspendirt waren, fügen sich in dem Augenblicke, in welchem sie sich mit dem Wasser verbinden, zu kleinen Krystallen aneinander. Diese kleinen Krystalle verfilzen sich so zu sagen unter einander und das Ganze gesteht zuletzt zu einer festen Masse. Gießt man Gypsbrei in eine Form, so füllt er alle Räume derselben genau aus; allein der Brei gesteht sehr bald zu einer festen Masse, was in Folge der Vereinigung des wasserfreien schwefelsauren Kalks mit Wasser geschieht. Hebt man diese feste Masse einige Zeit nachher aus der Form heraus, so erscheint sie als genauer Abguß derselben. Auf dieselbe Art erhält man beim Ueberziehen einer Mauer aus unregelmäßigen Steinen mit einer Schicht von gebranntem Gyps, der mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, eine ganz ebene Fläche, auf welcher man, solange der Gyps noch weich ist, alle Arten von Verzierungen abformen kann. Man verwendet auf diese Weise ungeheure Mengen von Gyps, um die Mauern zu bekleiden, so wie die Wände und Decken zu belegen.

§. **463.** Man bedient sich in den meisten Fällen des Gypses, wenn man Gegenstände durch Abdruck vervielfältigen will; diese Abdrücke werden nachher benutzt, um den betreffenden Gegenstand in relief zu erhalten. Es dienen also diese Abdrücke als Formen.

§. **464.** Der Stuck (Gypsmörtel), dessen man sich zu Bekleidung von Mauern, Säulen u. s. w., so wie zur Darstellung verschiedener Gegenstände der Ornamentik, welche Marmorarbeiten nachahmen sollen, bedient, wird durch Anmengen von ausgelesenem Gyps mit starkem Leimwasser erhalten. Der in einem Brennofen

gebrannte Gyps wird auf Mühlen fein gemahlen, genau gesiebt und alsdann mit einer starken Leimlösung zu einem Brei angerührt. Dieser Gypsbrei wird jedoch viel langsamer hart, als wenn reines Wasser angewendet worden wäre. Will man einen vollkommen weißen Stuck erhalten, so muß man einen farblosen Leim, z. B. Fischleim anwenden. Zur Darstellung von farbigen Stucks reicht ein Zusatz von Metalloxyden hin, z. B. von Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, Kupferoxydhydrat — von kohlensaurem Kupferoxydhydrat u. s. w. Gebänderte oder marmorirte Stucks erhält man durch zweckmäßige Mischung von verschiedenen Gypsbreisorten, welche mit Leimwasser angerührt und mit verschiedenen Metalloxyden gefärbt worden sind. Der geschickte Arbeiter erhält die gewünschten Zeichnungen, wenn er das Gemenge in entsprechender Weise darnach einrichtet; der so eingerührte Gyps wird nun schichtenweise auf die Gegenstände aufgetragen, welche man bekleiden will und man kann der Bekleidung, sobald sie die hinreichende Härte erlangt hat, eine sehr gute Politur geben.

§. **465.** Der kohlensaure Kalk gehört unter diejenigen Substanzen, welche am häufigsten im Innern unserer festen Erdkruste auftreten. Man findet häufig Krystalle der kohlensauren Kalkerde, welche äußerst vollkommen ausgebildet sind, sie tritt in Krystallform auf, welche nicht von ein und derselben Grundgestalt abhängig gedacht werden können und es ist der kohlensaure Kalk eine der Substanzen, an welcher die Dimorphie zuerst nachgewiesen wurde. Die gewöhnlichste Form des kohlensauren Kalkes ist ein Rhomboëder, dessen stumpfer Winkel 105° beträgt, allein man findet eine äußerst beträchtliche Zahl von Gestalten, welche sich von dieser Grundform ableiten lassen. Alle diese Krystallformen zeigen drei gleich vollkommene Spaltungsrichtungen, welche auf das Rhomboëder von 105° führen. Man findet in Island nicht selten ziemlich große und vollkommen durchsichtige rhomboëdrische Spaltungsgestalten von kohlensaurem Kalk, welche für optische Zwecke sehr gesucht sind. Man nennt diese Varietät des kohlensauren Kalkes Isländischen Kalkspath. Die zweite dimorphe Form des kohlensauren Kalks ist ein grades, gleichwinkeliges, sechsseitiges Prisma; die Minera-

Kohlensaurer Kalk.

logen nennen den kohlensauren Kalk, welcher unter letzterer Form auftritt, Arragonit.

§. 466. Das Wasser einer großen Zahl Quellen enthält kohlensauren Kalk, welcher in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst ist. Diese Wässer verlieren bei ihrem Austritt in die Luft sofort ihren Ueberschuß an Kohlensäure und es scheidet sich in Folge davon kohlensaurer Kalk aus. Es bilden sich dadurch kalkige Inkrustationen, welche mit der Länge der Zeit beträchtliche Ausdehnung erlangen. Die Fontaine von Saint-Alyre bei Clermont erzeugt derartige Inkrustationen in kurzer Zeit. Es reicht hin, diesen oder jenen Gegenstand einige Tage lang dem herabfallenden Wasser auszusetzen, um seine Oberfläche mit einer kalkigen Kruste zu überziehen. Auf gleiche Weise bilden sich die Kalkstalaktiten und Kalkstalagmiten, welche die Wandungen verschiedener Kalkhöhlen ausschmücken. Die Wässer, welche tropfenweis durch die Spalten der Felsen der oberen Wölbung fallen, bleiben Tropfen für Tropfen, ehe sie herabfallen, einige Zeit hängen und verlieren einen Theil ihrer Kohlensäure, in Folge dessen sich kohlensaurer Kalk abscheidet. Derselbe Tropfen scheidet bei seinem Fall auf den Boden eine neue Quantität kohlensauren Kalk aus und da diese Tropfenbildung an ein und derselben Stelle sich constant wiederholt, so erzeugt sich dadurch nach und nach eine herabhängende Kalkinkrustation, ein Kalkstalaktit, welcher nach und nach bis auf den Boden herabreicht. Unmittelbar unter dieser herabhängenden Inkrustation erhebt sich vom Boden aus ganz ähnlich ein Stalaktit. Diese Inkrustationen erreichen sich im Verlauf der Zeit und bilden alsdann eine zusammenhängende Säule. Der kohlensaure Kalk tritt in diesen Inkrustationen krystallinisch auf, wie dies sehr leicht am Bruch zu bemerken ist.

§. 467. Im feinkörnigen Marmor ist der kohlensaure Kalk ebenfalls im krystallisirten Zustande vorhanden, allein die Krystalle sind sehr dicht an einander gedrängt. Die verschiedenen Kalkfelsen, denen man in allen Sedimentgebirgen begegnet und welche häufig Ablagerungen von bedeutender Mächtigkeit bilden, bestehen aus kohlensaurem Kalk von sehr verschiedenem Grade des Zusammenhangs (Festigkeit) der einzelnen Theilchen.

Die Schalen der Mollusken, so wie die Schalen der Vögeleier und die Panzer der Krebse bestehen aus beinahe reinem kohlensaurem Kalk. Die Knochen der Menschen und Thiere enthalten ebenfalls einen beträchtlichen Theil Kalkerde.

§. 468. Unterwirft man kohlensauren Kalk der Einwirkung der Hitze, so zersetzt er sich ehe er schmilzt. Erhitzt man ihn jedoch in einem hermetisch verschlossenen Flintenlaufe, so verhindert der hohe Druck, welcher sich im Rohre entwickelt, das Entweichen der Kohlensäure und der kohlensaure Kalk schmilzt ohne sich zu zersetzen. Läßt man die Röhre langsam erkalten, so nimmt der geschmolzene Kalk eine krystallinische Textur an und wird dadurch dem gewöhnlichen feinkörnigen Marmor äußerst ähnlich.

Der kohlensaure Kalk löst sich nicht merklich in reinem Wasser auf, während im Gegentheil Wasser, welches Kohlensäure enthält, eine beträchtliche Menge aufzulösen im Stande ist.

§. 469. Der salpetersaure Kalk wird leicht durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salpetersäure erhalten. Die in der Wärme concentrirte Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Der salpetersaure Kalk ist ein zerfließliches Salz. **Salpetersaurer Kalk.**

§. 470. Behandelt man die Asche der Knochen mit Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaurer Kalk, welcher sich seiner geringen Löslichkeit wegen pulverförmig ausscheidet. Die Flüssigkeit enthält ein phosphorsaures Kalksalz, welches man in passender Weise mit dem Namen doppelt-phosphorsaurer Kalk bezeichnet hat, und welches sich in Gestalt krystallinischer Blättchen ausscheidet, sobald die Flüssigkeit hinreichend concentrirt worden ist. Die Formel dieses Salzes ist: $(CaO + 2HO).PO^5$. Wir haben gesehen (§. 76), daß man sich dieses Products zur Darstellung des Phosphors bedient. **Phosphorsaurer Kalk.**

Gießt man eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron $(2NaO + HO).PO^5 + 26HO$ in eine Lösung eines Kalksalzes, so erhält man einen weißen gallertartigen Niederschlag, welcher nach der Formel $(2CaO + HO).PO^5 + 4HO$ zusammengesetzt ist.

Die Asche der Knochen besteht aus $^4/_5$ phosphorsaurem und aus $^1/_5$ kohlensaurem Kalk. Der phosphorsaure Kalk der Knochen ist nach der Formel $3CaO.PO^5$ zusammengesetzt.

Die verschiedenen phosphorsauren Kalksalze sind mit Ausnahme des doppelt-phosphorsauren Kalkes in Wasser unlöslich; sie lösen sich jedoch sehr leicht in einer sauren Flüssigkeit auf.

Erhitzt man doppelt-phosphorsauren Kalk $(CaO + 2HO) . PO^5$ bis zum Rothglühen, so schmilzt er zu einer Masse, welche nach dem Erkalten glasig erscheint. Das Salz hat dadurch seine chemische Beschaffenheit in vielfacher Beziehung vollkommen geändert, denn es ist in Wasser unlöslich geworden. Die Wärme hat das phosphorsaure Salz aus der dreibasischen Modification in die einbasische übergeführt; das calcinirte Product ist metaphosphorsaurer Kalk $CaO . PO^5$ geworden.

Unterchlorigsaurer Kalk. §. 471. Dieses Salz ist seiner ausgedehnten Anwendung wegen von besonderer Wichtigkeit; man bedient sich desselben zum Bleichen der Stoffe. Der unterchlorigsaure Kalk wird in dem Zustande der größten Reinheit am bequemsten dadurch bereitet, daß man zu Kalkmilch eine Lösung von unterchloriger Säure setzt; allein man muß Kalk im Ueberschuß vorhanden sein lassen, denn sobald die unterchlorige Säure anfängt vorzuherrschen, zersetzt sich der unterchlorigsaure in chlorsauren Kalk und in Chlorcalcium:

$$3(CaO . ClO) = CaO . ClO^5 + 2CaCl.$$

Die Lösung des unterchlorigsauren Kalkes bläut anfangs die durch eine Säure geröthete Lackmustinctur; bald jedoch bleicht sie dieselbe vollkommen.

Das Chlor ist auf frisch gebrannten Kalk ohne Einwirkung; läßt man jedoch Chlor langsam über Kalkhydrat streichen, so bildet sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium:

$$2CaO + 2Cl = CaO . ClO + CaCl.$$

Es ist wesentlich, daß Kalk immer im Ueberschuß vorhanden ist, denn wenn sich der Kalk vollständig in unterchlorigsauren Kalk und in Chlorcalcium verwandelt hat, so bewirkt eine fortgesetzte Behandlung der Producte mit Chlorgas nicht selten eine neue äußerst heftige Einwirkung; der unterchlorigsaure Kalk verwandelt sich in chlorsauren Kalk und in Chlorcalcium. Diese Einwirkung zeigt sich dann besonders, wenn sich die Temperatur wesentlich erhöht, geschehe dies

durch den Zutritt einer großen Masse Chlor oder durch Erwärmen der Masse.

§. 472. Man bezeichnet im Handel unter dem Namen Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium mit Kalkhydrat, welches man erhält, wenn man gelöschten Kalk unvollständig mit Chlor sättigt. Man stellt dieses Product in großen Massen dar, denn es findet als fast ausschließliches Bleichmittel die ausgedehnteste Anwendung.

Behandelt man Chlorkalk mit Wasser, so löst sich darin der unterchlorigsaure Kalk und das Chlorcalcium auf; das überschüssige Kalkhydrat bleibt dabei in Gestalt eines Breies zurück. Man kann die Flüssigkeit entweder durch Filtration oder durch längeres Stehenlassen und Abgießen der klar gewordenen Flüssigkeit von diesem Breie trennen.

Der unterchlorigsaure Kalk wird durch die schwächsten Säuren, selbst durch die Kohlensäure zersetzt und hierin liegt der Grund, daß dieser Körper immer einen Geruch nach unterchloriger Säure verbreitet, denn letztere wird durch die Kohlensäure der Luft aus der Verbindung verdrängt.

Die wäßrigen Lösungen von Chlor üben auf alle oxydirbaren Körper eine oxydirende Wirkung aus; wir haben bereits eine große Zahl von Beispielen kennen gelernt. In Folge dieser oxydirenden Wirkung zerstört eine Auflösung von Chlor die Farbe der organisch gefärbten Substanzen, indem sie in diesem Falle in ähnlicher Weise wie oxydirtes Wasser wirkt. Es findet hierbei eine Wasserzersetzung statt; der freigewordene Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor und der Sauerstoff oxydirt sofort bei seinem Freiwerden die organische Substanz, welche sehr häufig sich in einen neuen farblosen Körper verwandelt. So ändern sich z. B. organische Substanzen unter dem Einflusse oxydirender Körper zuletzt in Säuren um, welche man leicht durch alkalische Substanzen neutralisiren kann. Die organischen Farbstoffe, welche in Folge einer speziellen Verwandtschaft auf den Stoffen fixirt wurden und in diesem Zustande in Wasser und alkalischen Laugen unlöslich geworden waren, verwandeln sich also unter dem Einflusse oxydirender Substanzen in andere Körper von sauren

Eigenschaften, welche man jetzt leicht durch alkalische Laugen entfernen kann. Es ist leicht einzusehen, daß 1 Aequiv. unterchlorige Säure oder 1 Aequiv. unterchlorigsaurer Kalk in Gegenwart einer Säure dieselbe oxydirende und entfärbende Wirkung äußern muß, als 2 Aequiv. Sauerstoff statu nascenti oder als 2 Aequiv. Chlor in Wasser gelöst ausüben; denn die freie unterchlorige Säure zersetzt sich sehr leicht in 1 Aequiv. Chlor und 1 Aequiv. Sauerstoff. Man muß also, um 1 Aequiv. unterchlorigsauren Kalk zu erhalten 2 Aequiv. Chlor auf 2 Aequiv. Kalkhydrat wirken lassen; die Flüssigkeit, welche man durch Behandeln des Chlorkalkes mit Wasser erhält, muß also dieselbe entfernte Kraft besitzen, als die Menge Chlor, welche zur Erzeugung dieses Chlorkalks nöthig war.

Will man einen Stoff entfärben, so läßt man denselben sich zunächst mit einer schwachen Lösung von Chlorwasserstoffsäure vollsaugen; alsdann läßt man ihn durch ein Bad von Chlorkalk gehen und behandelt ihn endlich mit einer alkalischen Flüssigkeit.

Man bedient sich ebenfalls des Chlorkalks, um faulige Miasmen und widrige Gerüche zu zerstören. Die unterchlorige Säure wird nach und nach durch die Kohlensäure der Luft frei gemacht und zerstört ebenso wie das Chlor die Substanzen, welche jene Gerüche entwickelten. Die beste Art der Anwendung des Chlorkalks zu diesem Zwecke besteht darin, daß man in einer concentrirten Lösung von Chlorkalk leinene Tücher tränkt, und diese in den Räumen aufhängt, deren Luft man reinigen will.

Verbindung des Calciums mit dem Chlor.

§. 473. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Calciums mit dem Chlor. Man stellt dieselbe dadurch dar, daß man Kalkhydrat oder kohlensauren Kalk in Chlorwosserstaffsäure löst. Das Chlorcalcium wird in großer Menge als Nebenproduct bei der Ammoniakbereitung erhalten. Wir haben gesehen (§. 116), daß man das Ammoniak im Großen darstellt, indem man ein Gemenge von Chlorwasserstoffammoniak und von Kalk in großen eisernen Cylindern schmelzt. Der Rückstand, welcher bei dieser Darstellung des Ammoniaks erhalten wird, besteht aus Chlorcalcium, welches nur mit

einer geringen Menge freien Kalks gemengt ist. Man behandelt diesen Rückstand mit kaltem Wasser, wodurch das Chlorcalcium aufgelöst wird; verdampft man die Flüssigkeit bis zu einem hohen Grade der Concentration, so scheidet dieselbe beim Erkalten ziemlich große Krystalle von Chlorcalciumhydrat aus, welche nach der Formel CaCl + 6HO zusammengesetzt sind. Diese Krystalle sind in der Luft sehr zerfließlich. Sie erzeugen beträchtliche Kälte, wenn man sie in Wasser auflöst; mischt man sie mit zerstoßenem Eis, so erreicht man eine außerordentliche Temperaturerniedrigung. Wir haben gesehen (§. 318), daß man auf diese Weise eine Kälte von — 45^0 erreichen kann. Das Chlorcalciumhydrat schmilzt sehr leicht in seinem Krystallwasser; bis auf 200^0 erhitzt, gibt es 4 Aequiv. Wasser ab und es bleibt eine poröse Masse zurück, welche die Eigenschaft besitzt, Feuchtigkeit außerordentlich begierig aufzusaugen, weshalb sie sich ganz besonders gut zum Trocknen der Gase eignet. Steigert man die Wärme noch mehr, so verliert das Chlorcalcium den Rest seines Wassers und schmilzt endlich in der Rothglühhitze. Man gießt gewöhnlich das geschmolzene Chlorcalcium in Form von Platten, welche man in Stücke zerschlägt und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Man bedient sich desselben sehr häufig in den Laboratorien, sei es, um Gase zu trocknen, oder sei es, um aus organischen Flüssigkeiten Wasser, welches mit ihnen gemengt war, zu entfernen.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich im Wasser unter Temperaturerhöhung auf. Die durch Vereinigung des Chlorcalciums mit dem Wasser freiwerdende Wärme ist größer als diejenige, welche bei der Auflösung des Chlorcalciumhydrats in Wasser gebunden wird. Das Chlorcalcium löst sich in beträchtlicher Menge in Wasser auf; es ist gleichfalls im absoluten Alkohol sehr leicht löslich. Die in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle aus, welche aus Chlorcalcium und Alkohol bestehen; man hat diese Verbindung „Alkoholat des Chlorcalciums" genannt.

Verbindung des Calciums mit dem Fluor.

§. 474. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur fertig gebildet vor; man begegnet demselben entweder in dichten Massen von

verschiedener Farbe, oder in vollkommen ausgebildeten Krystallen. Die Krystalle erscheinen als Würfel, deren Ecken bisweilen durch Octaëderflächen ergänzt sind. Die Mineralogen bezeichnen das natürliche Fluorcalcium mit dem Namen Flußspath. Das Fluorcalcium zeigt eine sehr merkwürdige Erscheinung, nämlich Phosphorescenz. Wenn man gepulverten Flußspath in einem eisernen Löffel erhitzt, so wird derselbe lange Zeit vor dem Rothglühen leuchtend, er entwickelt bald violettes, bald grünes Licht, je nach der Farbe der Bruchstücke, aus welchen man das Pulver dargestellt hat. Man benutzt den Flußspath in den Laboratorien zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure. (§. 109.)

Unterscheidungsmerkmale der Kalksalze.

§. 475. Ammoniak bewirkt in Kalksalzen keine Niederschläge, wodurch sich dieselben von den Salzen der Erdmetalle und den Salzen der eigentlichen Metalle unterscheiden.

Sie werden dagegen durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalienmetalle unterscheiden.

Gießt man Schwefelsäure oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes in sehr verdünnte Lösungen von Kalksalzen, so bildet sich kein Niederschlag; es würden die Salze des Baryts und des Strontians unter diesen Umständen einen Niederschlag geben. Ist die Lösung des Kalksalzes concentrirter, so bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalkhydrat, welcher, einige Zeit sich selbst überlassen, zu kleinen Krystallspitzen verdichtet, wie dies leicht unter der Loupe sichtbar ist.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure und löslichen oxalsauren Salzen einen körnigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welcher im Wasser beinahe unlöslich ist, und ebenfalls in einem Ueberschuß von Oxalsäure kaum etwas gelöst wird. Diese Eigenschaft wird nicht nur benutzt, um den Kalk nachzuweisen, sondern auch um ihn bei chemischen Analysen quantitativ zu bestimmen.

IV. Magnesium.

Aequivalent = 151,3.

§. 476. Man erhält das Magnesium*) durch Zersetzung des wasserfreien Chlormagnesiums mittelst Kalium oder Natrium. Es werden zu diesem Zweck auf den Boden eines Platintiegels einige Kügelchen Kalium oder Natrium gelegt und darauf Chlormagnesium in Stücken. Der Tiegel wird mit seinem Deckel bedeckt, an welchen letzterer mit einem Eisendraht befestigt ist, alsdann erwärmt man mittelst einer Spirituslampe. Die Einwirkung findet bei Beginn der Rothglühhitze statt, man bemerkt eine lebhafte Feuererscheinung mit Verpuffung und der Deckel des Tiegels würde herabgeschleudert werden, wenn derselbe nicht durch den Eisendraht gut befestigt wäre. Das Kalium verbindet sich mit dem Chlor und das Magnesium wird frei. Man läßt den Tiegel erkalten und zieht die Masse in der Kälte bestmöglichst aus. Das Chlorkalium und das nicht zersetzte Chlormagnesium wird vom Wasser gelöst; das Magnesium bleibt in Gestalt metallischer Kügelchen zurück.

Das Magnesium besitzt einen gewissen Grad der Dehnbarkeit und zeigt die Farbe und den Glanz des Silbers. Es verändert sich weniger schnell an der Luft als die bereits besprochenen Metalle, eben so wie kaltes Wasser nicht merklich zersetzenden Einfluß ausübt. Allein in einer Temperatur über 30° beginnt die Zersetzung des Wassers, bei 100° ist sie sehr lebhaft. Erhitzt man das Metall bei Luftzutritt oder in Sauerstoffgas bis zur Rothglühhitze, so fängt es Feuer. Es wird ebenfalls durch Chlor glühend.

Verbindung des Magnesiums mit dem Sauerstoff.

§. 477. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Magnesiums mit dem Sauerstoff.

Das Magnesiumoxyd, Magnesia oder Talkerde genannt, wird durch Glühen einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit

---

*) Bussi hat das Magnesium zuerst isolirt und zwar nach einer Methode, nach welcher Wöhler bereits das Aluminium und das Glycium dargestellt hatte.

Magnesiahydrat, der magnesia alba der Pharmaceuten, erhalten. Da dieses Hydrocarbonat sehr leicht ist, so hat die daraus dargestellte Magnesia ebenfalls ein äußerst geringes Gewicht und es gehört ein beträchtliches Volum der Substanz z. B. zu einem Pfunde. Dieser Umstand ist bei verschiedenen chemischen Verwendungen derselben ein wahrer Uebelstand, vorzüglich, wenn man auf trockenem Wege in Gefäßen von geringem Umfange mit derselben zu operiren hat. In diesen einzelnen Fällen stellt man sich besser Magnesia durch Glühen der salpetersauren Magnesia dar, wodurch man sie viel dichter erhält. Die Magnesia ist ein weißes Pulver, welches der schmelzenden Wirkung der höchsten Hitze unserer Schmelzöfen widersteht. Sie ist sehr wenig löslich im Wasser, denn 1 Th. derselben bedarf gegen 5000 Th. Wasser, um sich zu lösen. Diese Löslichkeit ist jedoch hinreichend, um an befeuchteter Magnesia alkalische Reaction mittelst geröthetem Lackmuspapier zu erkennen. Die Magnesia ist eine kräftige Base, welche Säuren sehr gut sättigt. Sie wird durch Kalk niedergeschlagen, allein der Hauptgrund davon ist der, daß die Magnesia noch weniger im Wasser löslich ist, als die Kalkerde.

Die reine wasserfreie Magnesia erhitzt sich in Berührung mit Wasser nicht bemerklich; es findet zwar eine Verbindung beider Körper statt, allein sie erfolgt nur langsam, so daß eine Wärmeentwickelung schwierig wahrzunehmen ist. Es bildet sich in diesem Falle Einfach-Magnesiahydrat $MgO + HO$, welches durch die Wärme sehr leicht in den wasserfreien Zustand zurückgeführt wird. Dasselbe Hydrat schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von Kali in die Lösung eines Magnesiasalzes gießt.

Die kaustische Magnesia ist ein sehr wirksames Gegengift gegen die arsenige Säure, sie verbindet sich mit der Säure und bildet eine unlösliche Verbindung, welche keine giftige Einwirkung auf den Organismus äußert. Es ist gut, daß die Magnesia zu diesem Zweck als Magnesiahydrat oder im nur schwach geglühten Zustande angewendet wird; sie kann jedoch in diesem Falle nicht durch kohlensaure Magnesia ersetzt werden.

Magnesiasalze.

§. 478. Die schwefelsaure Magnesia findet sich in verschiedenen Mineralwässern, namentlich in den Quellen von Epsom in England, Sedlitz und Bilin in Böhmen. Diese Mineralwässer werden in der Medicin vorzüglich als Purgirmittel verwendet und verdanken ihre Wirkung hauptsächlich der in ihnen enthaltenen schwefelsauren Magnesia. Schwefelsaure Magnesia.

Man kann gleichfalls schwefelsaure Magnesia darstellen, wenn man die natürliche kohlensaure Magnesia mit Schwefelsäure behandelt oder Magnesiakalksteine, welche wie der Dolomit sehr reich an kohlensaurer Magnesia sind, der Einwirkung genannter Säure aussetzt; es bildet sich schwefelsaurer Kalk, welcher im Wasser äußerst wenig löslich ist, und schwefelsaure Magnesia, welche sich im Gegentheil, namentlich in der Wärme sehr leicht löst. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in langen prismatischen Krystallen, die nach der Formel $MgO.SO^3 + 7HO$ zusammengesetzt sind.

Die Mutterlaugen der Salinen endlich enthalten beträchtliche Mengen dieses Salzes in Lösung; man erhält aus ihnen sehr leicht und sehr billig alle in der Medicin gebrauchte schwefelsaure Magnesia.

§. 479. Die kohlensaure Magnesia findet sich in der Natur fertig gebildet vor, gewöhnlich in dichten Massen; bisweilen jedoch begegnet man ihr in krystallisirtem Zustande und es ist ihre Krystallform ein Rhomboëder. Die kohlensaure Magnesia findet sich in der Natur ebenfalls sehr häufig mit kohlensaurem Kalk in Verbindung, mit welchem sie isomorph ist. Beinahe alle Kalksteine enthalten etwas Magnesia. Der Dolomit der Mineralogen, welcher in verschiedenen Gegenden beträchtliche Gebirgszüge, namentlich in den Alpen bildet, ist ein Doppelsalz des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia nach der Formel $CaO.CO^2 + MgO.CO^2$. Kohlensaure Magnesia.

Gießt man ein kohlensaures Alkali in die Lösung eines Magnesiasalzes, so bildet sich ein weißer gelatinöser Niederschlag, welcher ein Hydrocarbonat der Magnesia, d. h. eine Verbindung von Magnesiahydrat mit kohlensaurer Magnesia ist. Das Verhältniß beider Bestandtheile wechselt je nach der Menge des angewandten

kohlensauren Alkalis, nach der Concentration der Flüssigkeit und nach der Temperatur derselben. Dieses Product wird im Großen für den medicinischen Bedarf dargestellt und führt in den Apotheken den Namen: magnesia alba. Man bemüht sich, diese Verbindung so leicht wiegend als möglich darzustellen und man vermengt zu diesem Zweck verdünnte Lösungen der schwefelsauren Magnesia mit kohlensaurem Natron in der Hitze. Die Flüssigkeit wird alsdann durch viereckige Körbe filtrirt, welche inwendig mit Leinwand ausgeschlagen sind, um den Niederschlag zurückzuhalten. Das gut ausgewaschene und wohlgetrocknete Magnesiahydrocarbonat erscheint alsdann in Gestalt von äußerst leichten viereckigen mauersteinartigen Platten im Handel.

Phosphorsaure Magnesia.

§. 480. Man erhält neutrale phosphorsaure Magnesia, wenn man Magnesiahydrocarbonat durch Phosphorsäure zersetzt. Dieses Salz ist in 15 bis 20 Th. Wasser löslich. Die phosphorsaure Magnesia bildet mit dem phosphorsauren Ammoniak sehr wenig lösliche phosphorsaure Doppelsalze. Setzt man zu einer heißen Lösung von schwefelsaurer Magnesia eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak, so scheiden sich beim Erkalten kleine prismatische Krystalle von einem Doppelsalze aus, welches nach der Formel

$$[2\,(NH^3.HO) + HO].PO^5 + (2MgO + HO).PO^5 + 6HO$$

zusammengesetzt ist.

Setzt man dagegen zu einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia zuerst Salmiaklösung und alsdann Ammoniak, welches keinen Niederschlag enthält, und endlich phosphorsaures Ammoniak, so bildet sich, wie wir (§. 483) sehen werden, ein körniger Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit, in der er sich bildete, völlig unlöslich, und nach der Formel $(NH^3.HO + 2MgO).PO^5 + 6HO$. zusammengesetzt ist. Allein dieser Niederschlag ist in reinem Wasser merklich löslich, weshalb man ihn mit einer möglichst geringen Quantität Wasser auswaschen muß. Dieses phosphorsaure Doppelsalz bietet einiges Interesse dar; man schlägt bei chemischen Analysen sehr häufig die Magnesia aus ihren Auflösungen in dieser Verbindung nieder. Dieses phosphorsaure Doppelsalz begegnet uns auch nicht selten im thierischen Organismus: es bildet sogenannte Blasensteine. Man be-

zeichnet dieses Doppelsalz mit dem Namen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia.

§. 481. Man findet in der Natur im Allgemeinen die Magnesiasilicate im wasserhaltigen Zustande. Sie bilden an einigen Orten ganze Gebirgsmassen, an anderen Ausfüllungen von Gangspalten. Verschiedene Mineralien, wie der Meerschaum und der Talk sind Magnesiasilicate nach der Formel $MgO.SiO^3$ zusammengesetzt und mit Wasser verbunden. Der Serpentin besteht aus kieselsaurer Magnesia mit Magnesiahydrat; seine Formel ist $2\,(2MgO.\,2SiO^3) + MgO.\,2HO$. Kieselsaure Magnesia.

Verbindung des Magnesiums mit dem Chlor.

§. 482. Man erhält eine wäßrige Lösung von Chlormagnesium, wenn man magnesia alba mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Wird die so erhaltene Lösung durch Abdampfen stark concentrirt, so scheidet sie beim Erkalten wasserhaltiges Chlormagnesium in Krystallen aus, welche nach der Formel $MgCl + 5HO$ zusammengesetzt sind; wenn man aber das Verdampfen bis zum Trocknen der Substanz fortsetzt, so zersetzt sich das Chlormagnesium, Chlorwasserstoffsäure wird frei und es bleibt reine Magnesia zurück. In dieser Zersetzung ähnelt Magnesia den Erden, deren Chlorverbindungen unter denselben Umständen eine gleiche Zersetzung erleiden. Um sich reines Chlormagnesium zu verschaffen, löst man magnesia alba in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Salmiak hinzu und verdampft das Ganze zur Trockniß. Der Rückstand wird in einen Platintiegel gebracht und dieser über der Spirituslampe zum Rothglühen erhitzt. Das Chlormagnesium verbindet sich mit dem Salmiak und erlangt dadurch eine Beständigkeit, welche groß genug ist, um das Wasser durch die Wärme zu verdrängen, ohne daß Letztere eine Zersetzung hervorruft. Die Wärme zersetzt alsdann das getrocknete Doppelsalz; der Salmiak verflüchtigt sich und Chlormagnesium bleibt als geschmolzene Masse zurück, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wir haben gesehen (§. 476), daß man sich des wasserfreien Chlormagnesiums zu Darstellung des Magnesiums bedient.

Unterscheidungsmerkmale der Magnesiasalze.

§. 483. Die Magnesiasalze geben mit kohlensauren Alkalien weiße gelatinöse Niederschläge, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalien unterscheiden.

Ammoniak erzeugt in der Lösung eines Magnesiasalzes, welches keine überschüssige Säure oder ein Ammoniaksalz enthält, einen weißen Niederschlag; die Salze des Baryts, Strontians und Kalks geben in diesem Falle keine Niederschläge. Enthält aber die Lösung des Magnesiasalzes eine hinreichende Menge irgend eines Ammoniaksalzes, so erzeugt Ammoniak darin keinen Niederschlag, weil das Magnesiasalz alsdann mit dem Ammoniak ein Doppelsalz bildet, welches durch Ammoniak zersetzbar ist. Ebenso erfolgt kein Niederschlag, wenn die Flüssigkeit einen großen Ueberschuß irgend einer Säure besitzt, denn gießt man Ammoniak in die Flüssigkeit, um dieselbe zu sättigen, so bildet man eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes zur Erzeugung jenes Doppelsalzes, welches durch Ammoniak unzersetzbar ist. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn sich das Magnesiasalz in der Flüssigkeit im neutralen Zustande befindet; es wird alsdann nur ein Theil der Magnesia durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Säure nämlich, welche sich durch die Ausscheidung der Magnesia mit dem Ammoniak zu verbinden Gelegenheit hat, bildet ein Ammoniaksalz, dessen Menge hinreicht, um mit dem in der Flüssigkeit verbliebenen Magnesiasalze ein durch überschüssiges Ammoniak unzersetzbares Doppelsalz zu erzeugen. Auch in Folge dieser Eigenschaft nimmt die Magnesia ihren Platz zwischen den alkalischen Erden und den eigentlichen Erden ein.

Die Magnesiasalze werden durch Kalkwasser niedergeschlagen.

Die Magnesiasalze werden niemals durch schwefelsaure Alkalien niedergeschlagen, vorausgesetzt, daß die magnesiahaltige Flüssigkeit nicht äußerst concentrirt sei, denn in diesem Falle könnte die schwefelsaure Magnesia herauskrystallisiren; allein es läßt sich immer leicht nachweisen, daß diese Krystalle im Wasser sehr leicht löslich sind. Die Salze des Baryts und des Strontians werden im Gegentheil durch schwefelsaure Salze niedergeschlagen, die Flüssigkeit mag so verdünnt sein, wie sie nur immer wolle; die Kalksalze geben selbst

einen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, welcher leicht durch sein Aeußeres zu erkennen ist, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht äußerst verdünnt ist.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

I. Aluminium.

Aequivalent = 170,98.

§. 484. Das Aluminium*) gehört unter diejenigen Körper, welche in größter Menge auf der Oberfläche unseres Planeten vorhanden sind; sein Oxyd bildet in Vereinigung mit Kieselsäure und einer Menge Wasser die Thonarten. Die kieselsaure Thonerde bildet in Verbindung mit andern Silicaten zahlreiche Mineralien, von denen der Feldspath und der Glimmer die wichtigsten sind, Mineralien, welche als Gemengtheile des Granits auftreten, d. h. desjenigen Urgebirgssteines, aus welchem die ganze innere Kruste unseres Erdballs besteht, soweit sie unserer Beobachtung zugänglich ist. Den Namen Aluminium erhielt dieses Metall vom Alaun, jenem bekannten Doppelsalze aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali, welches schon längst in den Künsten und Gewerben allgemein benutzt wurde.

Man erhält das Aluminium durch Zersetzung des wasserfreien Chloraluminiums mittelst Kalium. Man verfährt übrigens genau wie bei der Darstellung des Magnesiums (§. 476). Das Aluminium erscheint in Gestalt eines grauen Pulvers, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Erhitzt man Aluminium beim Zutritt der Luft, so fängt es Feuer. Es zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht; die Zersetzung erfolgt jedoch bei 100° sehr deutlich. Verdünnte Säuren lösen das Aluminium unter Wasserstoffentwickelung auf; bringt man Aluminium in Lösungen von Kali oder Natron, so findet ebenfalls eine Wasserstoffentwickelung statt. Das Aluminium zersetzt also Wasser in Gegenwart von Säuren oder starken Basen. Diese Erscheinung

---

*) Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler isolirt.

ist darin begründet, daß das Oxyd des Aluminiums bald die Rolle einer Säure, bald die einer Base spielt.

Verbindung des Aluminiums mit dem Sauerstoff.

§. 485. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Aluminiums mit dem Sauerstoff, welche man erhält, wenn man eine Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Der entstandene weiße Niederschlag muß mit siedendem Wasser wohl ausgewaschen werden; getrocknet und geglüht gibt er reines Aluminiumoxyd oder Thonerde. Man erhält ebenfalls auf directem Wege Thonerde, wenn man Ammoniakalaun in starker Rothglühhitze glüht, allein die auf diese Weise dargestellte Thonerde enthält sehr häufig Spuren von schwefliger Säure. Die Thonerde ist ein weißes, im Wasser unlösliches Pulver. Ist dieselbe nicht der Rothglühhitze ausgesetzt gewesen, so löst sie sich leicht in einer Auflösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian; es löst sich dieselbe auch in geringer Menge in einer concentrirten Lösung von Ammoniak. Die Thonerde spielt in diesem Falle die Rolle einer wirklichen Säure und man kann sogar mehrere thonsaure Verbindungen krystallisirt erhalten. Die Thonerde löst sich auch in Säuren und gibt mit denselben Salze, welche immer stark sauer reagiren. Die geglühte Thonerde löst sich im Gegentheil nur sehr schwer in Säuren und in den Alkalien auf. Die Vereinigung der Thonerde mit den Alkalien findet in der Rothglühhitze immer statt.

Man begegnet der Thonerde in krystallisirtem Zustande in der Natur; sie bildet in diesem Falle Mineralien, welche sehr häufig mit prächtigen Farben auftreten und deshalb für Geschmeide als Edelsteine benutzt werden. Man gibt diesen Mineralien je nach ihrer Farbe Seitens der Juweliere verschiedene Namen. So bezeichnet man z. B. die blaugefärbte natürliche Thonerde mit dem Namen Sapphir, während die rothgefärbte unter dem Namen Rubin bekannt ist. Diese Farben rühren von geringen Mengen färbender Metalloxyde her. Die farblose und durchsichtige Thonerde bezeichnet man mit dem Namen edler Corund. Die natürliche Thonerde hat eine beträchtliche Dichtigkeit, welche bis zu 3,9 hinaufsteigt; sie ist nach dem Diamanten als der härteste Körper bekannt. In Folge

dieser Eigenschaft bedient man sich derselben zum Schleifen der Edelsteine und des Glases. Es wird hierzu der undurchsichtige Corund genommen, welcher im gewöhnlichen Leben Smirgel heißt.

Die Thonerde ist selbst in der stärksten Hitze unserer Schmelzöfen völlig unschmelzbar, allein sie schmilzt vor dem Knallgasgebläse zu farblosen durchsichtigen Kieselchen, welche beim Erkalten häufig eine krystallinische Textur annehmen. Um künstlich geschmolzene Thonerde zu erhalten, braucht man nur durch Wärme von seinem Wasser befreiten gewöhnlichen Kalialaun vor dem Knallgasgebläse zu behandeln. Die schwefelsaure Thonerde wird zersetzt und das schwefelsaure Kali verflüchtigt sich in dieser hohen Temperatur, so daß nur Thonerde zurückbleibt, welche, sobald die Temperatur hoch genug ist, sehr bald zu schmelzen anfängt. Setzt man zu dem Alaun eine geringe Menge chromsaures Kali, so erscheint die geschmolzene Thonerde roth gefärbt, und gleicht alsdann dem natürlichen Rubine vollkommen.

Durch Fällung einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak erhält man Thonerdehydrat von gelatinöser Beschaffenheit. Das Thonerdehydrat löst sich leicht in Säuren und alkalischen Laugen. Es verbindet sich jedoch mit sehr schwachen Säuren, wie z. B. Kohlensäure nicht. Es verliert weder im luftleeren Raume noch in der Temperatur des siedenden Wassers sein Hydratwasser; es muß der Rothglühhitze ausgesetzt werden, um es vollkommen wasserfrei zu erhalten. Die geglühte Thonerde verbindet sich nicht mit dem Wasser; sie ist jedoch eine sehr hygroskopische Substanz, welche leicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre anzieht.

Thonerde-Salze.

§. **486.** Die neutrale schwefelsaure Thonerde wird seit einiger Zeit im Großen dargestellt; man bedient sich derselben in der Färberei, in welcher sie den Alaun vortheilhaft ersetzt. Man stellt sie aus Thonarten durch Behandlung mit Schwefelsäure dar; man wählt Thonarten, welche so wenig als möglich Eisen enthalten, z. B. Kaoline. Die schwefelsaure Thonerde ist in ihrer doppelten Gewichtsmenge Wasser löslich. Eine in der Wärme gesättigte Lösung scheidet Schwefelsaure Thonerde.

beim Erkalten kleine Krystallflitter dieses Salzes aus, welche nach der Formel: $Al^2O^3.3SO^3 + 18HO$ zusammengesetzt sind.

§. **487.** Die schwefelsaure Thonerde ist besonders der Doppelsalze wegen wichtig, welche sie mit den schwefelsauren Alkalien und dem schwefelsauren Ammoniak bildet. Diese Doppelsalze führen den gemeinschaftlichen Namen „Alaun". Gewöhnlich jedoch bezeichnet man mit dem Worte „Alaun" das schwefelsaure Doppelsalz des Kali mit der Thonerde. Diese Doppelsalze können leicht erhalten werden, wenn man die Lösungen der einzelnen schwefelsauren Salze mit einander vermengt und die Flüssigkeit so weit verdampft, daß die Doppelsalze aus denselben herauskrystallisiren. Kali- und Ammoniakalaun sind im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, und krystallisiren daher sehr leicht, dagegen ist Natronalaun sehr leicht löslich.

Diese drei Alaune krystallisiren im regelmäßigen Systeme; ihre gewöhnlichen Formen sind: das Octaëder und der Würfel, oder die Combination beider Formen, an welchen bald das Octaëder, bald der Würfel vorherrscht. Sie zeigen auch ähnliche Zusammensetzung:

Kalialaun . . . . $KO.SO^3 + Al^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Natronalaun . . . . $NaO.SO^3 + Al^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Ammoniakalaun . . . . . . $(NH^3.HO).SO^3 + Al^2O^3.3SO^3 + 24HO$.

Die basischen, mit der Thonerde isomorphen Sesquioxyde bilden mit dem schwefelsauren Kali, dem schwefelsauren Natron und dem Ammoniak ganz ähnliche Doppelsalze, auf welche man ebenfalls den Namen Alaun übergetragen hat. Diese neuen Alaune krystallisiren in Octaëdern oder in Würfeln, wie die Thonerdealaune, und sind diesen analog zusammengesetzt. So gibt schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe^2O^3.3SO^3$, folgende Verbindungen:

Eisenkalialaun . . . . $KO.SO^3 + Fe^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Eisennatronalaun . . . . . $NaO.SO^3 + Fe^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Eisenammoniakalaun . . . $(NH^3.HO).SO^3 + Fe^2O^3.3SO^3 + 24HO$.

Das schwefelsaure Manganoxyd, $MN^2O^3.3SO^3$, gibt:

Mangankalialaun . . . . . $KO.SO^3 + Mn^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Mangannatronalaun . . . $NaO.SO^3 + Mn^2O^3.3SO^5 + 24HO$,
Manganammoniakalaun . $(NH^3.HO).SO^3 + Mn^2O^3.3SO^3 + 24HO$.

Das schwefelsaure Chromoxyd gibt endlich folgende Alaune:

Chromkalialaun . . . . . . $KO.SO^3 + Cr^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Chromnatronalaun . . . . $NaO.SO^3 + Cr^2O^3.3SO^3 + 24HO$,
Chromammoniakalaun . . $(NH^3.HO).SO^3 + Cr^2O^3.3SO^3 + 24HO$.

Die Chemiker stützen sich oft auf die Existenz dieser isomorphen Alaune, um die Isomorphie der Sesquioxyde zu begründen.

Der Kalialaun wird von allen am meisten in Künsten und Gewerben benutzt; man bedient sich desselben in der Färberei, und seine Fabrikation hat beinahe in allen Ländern eine bedeutende Ausdehnung gewonnen.

Der Kalialaun löst sich in 18,4 Theilen kaltem Wasser und in 0,75 Theilen kochendem Wasser auf. Beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt er in schönen Octaëdern, deren Ecken häufig durch die Würfelflächen abgestumpft sind; derselbe führt alsdann den Namen octaëdrischer Alaun. Man kann ihn auch in Würfeln krystallisirt erhalten, und es reicht zu diesem Zwecke hin, in eine bei 50° gesättigte Lösung etwas kohlensaures Kali zu gießen; es schlägt sich etwas basische schwefelsaure Thonerde nieder, welche sich beim Umrühren der Flüssigkeit wieder auflöst. Läßt man hierauf die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt gewöhnlicher Alaun in Form von Würfeln heraus. Diesen Alaun nennt man kubischen Alaun; er ist im Handel mehr geschätzt, als der octaëdrische Alaun. Dieser Umstand rührt davon her, daß der Alaun nicht selten mit etwas schwefelsaurem Eisenoxydul verunreinigt ist, wodurch für die Färber mancherlei Uebelstände entstehen, da letzteres Salz die Farbennüancen beeinträchtigt. Der Alaun krystallisirt aber nur dann in Würfeln, wenn die Lösung überschüssige Thonerde enthält und folglich frei von Eisenoxydul ist; die Würfelform des Alauns bürgt also für seine Reinheit.

Der Alaun hat anfangs einen süßen Geschmack, welcher sehr bald zusammenziehend wird. Erhitzt man ihn, so schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser und erstarrt dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche unter dem Namen Steinalaun bekannt ist. Erhitzt man ihn mehr, so verliert er nach und nach sein Wasser und wird vollkommen wasserfrei. Erhitzt man ihn in einem Tiegel, so wird die anfangs flüssige Masse nach und nach um so zäher und teigiger, je mehr

Wasser verdampft. Die Masse bläht sich stark auf, erhebt sich über den Tiegel und wasserfreier Alaun bleibt bei allmählig gesteigerter Hitze in Gestalt einer schwammigen Masse zurück, welche nicht selten in Gestalt eines Pilzes über den Tiegel herausragt (Fig. 127). Der

Fig. 127.



wasserfreie Alaun findet in der Medicin unter dem Namen gebrannter Alaun als Aetzmittel Anwendung. In der Rothglühhitze zersetzt sich derselbe; es entwickelt sich ein Gemenge von Schwefelsäure und Sauerstoff, und der Rückstand besteht aus freier Thonerde mit unverändertem schwefelsaurem Kali vermengt. Man kann letzteres Salz von der Thonerde durch Auflösen im Wasser trennen. Alaun, mit Kienruß innig gemengt, gibt einen sehr fein zertheilten Rückstand von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle. Dieser Rückstand ist ein wirklicher Pyrophor, der sich entzündet, wenn man ihn in freie Luft streut.

§. **488.** Man bedient sich mehrerer Methoden, um Alaun fabrikmäßig darzustellen:

1) Stellt man dadurch schwefelsaure Thonerde dar, daß man Schwefelsäure auf Thon einwirken läßt; man setzt schwefelsaures Kali oder Chlorkalium hinzu und läßt die Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren erkalten. Der Alaun schlägt sich als Krystallmehl nieder, welches man durch wiederholte Krystallisation reinigt.

2) Der größte Theil des Alauns wird durch freiwilliges oder künstliches Rösten gewisser thonerdehaltiger Gesteinsmassen erhalten, welche stark mit kleinen Schwefelkieskrystallen imprägnirt sind. Dieses Schwefelkies ist sehr häufig Eisenbisulphuret FeS^2, sogenannter Eisenkies; bisweilen ist derselbe jedoch nach der Formel: Fe^7S^3 zusammengesetzt, und führt dann den Namen Magnetkies.

Wenn Thonschiefer der tertiären Formationen leicht zersetzbar sind, so reicht es hin, sie der Luft auszusetzen und so von Zeit zu Zeit zu befeuchten, damit eine freiwillige Oxydation stattfinde; der Schwefelkies absorbirt Sauerstoff aus der Luft, verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxydul und in Schwefelsäure. Letztere Säure verbindet sich mit der Thonerde des Schiefers und bildet schwefelsaure Thonerde: $FeS^2 + 7O = FeO.SO^3 + SO^3$.

3) Man findet an einigen Orten, hauptsächlich in Tolfa, in der Nähe von Rom, eine Felsenmasse, welche den Namen Alunit oder Alaunstein führt, und aus welchem man einen sehr geschätzten Alaun bereitet, welcher als römischer Alaun im Handel vorkommt. Der Alunit ist nach der Formel $KO.SO^3 + 3Al^2O^3.SO^3 + 6HO$ zusammengesetzt. Man erhitzt denselben in eigens dazu eingerichteten Brennöfen, bis derselbe anfängt, schweflige Säure zu entwickeln. Hierauf wird derselbe mit Wasser behandelt, in welchem sich der Alaun auflöst, während Thonerde als Rückstand verbleibt. Die abgedampfte Flüssigkeit gibt Krystalle von kubischem Alaun, welche gewöhnlich eine rosarothe Farbe haben, weil sie mit etwas Eisenoxyd verunreinigt sind. Dieses Oxyd schadet übrigens in der Färberei nicht wesentlich, zumal es in Wasser völlig unlöslich ist. Der römische Alaun steht höher im Preise, als der gewöhnliche, weil man sicher ist, daß derselbe kein Eisen in löslichem Zustande enthält; wir haben gesagt (§. 487), daß man den gewöhnlichen Alaun in einen ähnlichen Zustand versetzen kann.

Gießt man kohlensaures Kali in eine Lösung von kochendem Alaun, so scheidet sich basische schwefelsaure Thonerde aus, welche sich anfangs beim Schütteln der Flüssigkeit wieder löst. Setzt man aber mehr und mehr kohlensaures Kali hinzu, so bildet sie sehr bald einen körnigen Niederschlag, welcher sich nicht mehr durch Schütteln auflöst. Dieser Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung, wie der Alaunstein von Tolfa, und heißt im Handel unlöslicher Alaun.

Kieselsaure Thonerde.

§. **489.** Kieselsaure Thonerde findet sich in der Natur in großem Ueberfluß und gewährt ein hohes Interesse. Bisweilen begegnet man derselben im krystallisirten Zustande, in welchem sie verschiedene Mineralien bildet; hauptsächlich jedoch im Hydratzustande, und in diesem ist sie ganz besonders wichtig. So sind unsere gewöhnlichen Thonablagerungen, die Porzellanerde oder der Kaolin, weiter nichts als kieselsaure Thonerdehydrate, welche jedoch in den meisten Fällen eine geringe Menge kieselsaures Kali enthalten. Diese Substanzen sind offenbar Zersetzungsproducte von Urgebirgsmassen, und rühren

hauptsächlich von der Zersetzung der Granite her. Die kieselsauren Alkalien der Felsarten sind verschwunden, und es ist mehr oder weniger reine kieselsaure Thonerde übrig geblieben, welche vom Wasser weggewaschen und an andern Stellen abgelagert worden. Die Feldspathe sind kieselsaure Doppelsalze, und bestehen aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Alkali. Die Formel des gewöhnlichen Feldspath oder des Orthoklases ist:

$$KO.SiO^3 + Al^2O^3.3SiO^3.$$

Der reinste Thon, welchen man findet, führt den Namen Kaolin oder Porzellanerde. Der Kaolin erscheint in weißen amorphen Massen, welche mehr oder weniger zerreiblich sind, und mit dem Wasser einen nur wenig bindenden Teig geben. Der Kaolin verdankt seine Entstehung der Zersetzung feldspathhaltiger Gebirgsmassen. An einigen Orten kann man diese Zersetzung vom frischen Feldspath aus im Innern der Felsmasse bis zum zerreiblichsten Kaolin an der Oberfläche derselben verfolgen. Der Kaolin enthält nicht selten da, wo er in Massen auftritt, Bruchstücke von unverändertem Feldspath, welche man bequem durch Abschlemmen der leichteren Kaolinmasse getrennt erhalten kann. So gewaschener Kaolin besitzt eine Zusammensetzung, welche der Formel $Al^2O^3.SiO^3 + 2HO$ nahe kommt. Die gewöhnlichen Thonsorten entfernen sich ebenfalls nicht weit von dieser Zersetzung; sie sind jedoch häufig mit veränderlichen Mengen Quarzsand, Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk vermengt, wodurch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thons beträchtlich verändert werden.

Der reine Thon ist außerordentlich plastisch, d. h. er bildet mit dem Wasser einen bindenden Teig, welchen man kneten und nach Willkür formen kann. Man nennt denselben alsdann fetten Thon. Wenn der Thon ansehnliche Mengen fremdartiger Substanzen enthält, so vermindert sich seine Plasticität um vieles, und man spricht alsdann von magerem Thone. Thon mit einer ansehnlichen Menge von kohlensaurem Kalk gemengt führt den Namen Mergel. Die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Thonarten variiren ebenso mannigfaltig wie ihre physikalischen Eigenschaften, je nachdem sie mit mehr oder weniger fremden Substanzen vermengt sind. Der reine Thon

ist z. B. in der stärksten Hitze unserer Schmelzöfen völlig unschmelzbar; der mit Quarzsand vermengte ist es ebenfalls. Er wird jedoch leicht schmelzbar, wenn er mit einer entsprechenden Menge Eisenoxyd oder kohlensaurem Kalk zersetzt ist.

Einige Thonvarietäten werden zum Entfetten wollener Zeuge verwendet; man bezeichnet dieselben mit dem Namen Walkererde. Letztere Varietät wird, scharf getrocknet, als Staub über das Tuch ausgebreitet, welches man entfetten will, worauf dasselbe unter die Walke gebracht wird. Der Thon absorbirt vermöge seiner Capillarität die fettigen Substanzen des Tuchs.

Einige innige Gemenge von Thon mit Eisenoxydhydrat besitzen den Namen Gelberde, Oker, und werden zum Anstreichen u. dgl. verwendet. Ihre Farbennüancen hängen von der Menge Eisenoxyd ab, welche sie enthalten. Wenn sie außerdem etwas Manganoxydhydrat enthalten, so geht ihre Farbe mehr in's Braune über. Von derartiger Beschaffenheit ist z. B. die terra di Siena.

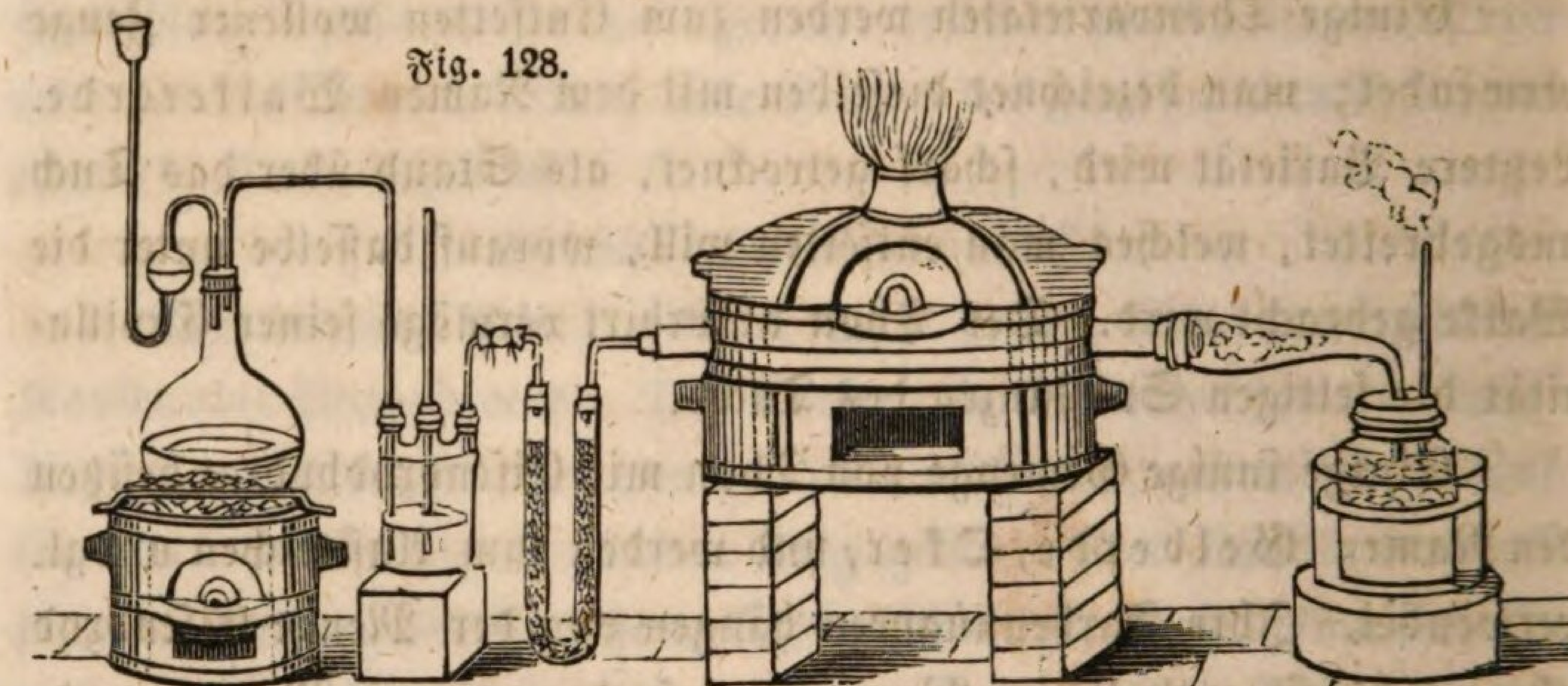
Verbindung des Aluminium mit dem Chlor.

§. 490. Durch Auflösen von Thonerde in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Chloraluminium, welche man unter der Glocke der Luftpumpe krystallisiren lassen kann; es scheiden sich an der Luft sehr leicht zerfließliche Krystalle aus, welche nach der Formel: $Al^2Cl^3 + 12HO$ zusammengesetzt sind. Wollte man diese Krystalle mittelst Wärme entwässern, so würden sie sich sofort zersetzen; die Chlorwasserstoffsäure würde gasförmig frei werden, und Thonerde als Rückstand verbleiben. Man kann jedoch das Chloraluminium wasserfrei erhalten.

Zu diesem Zwecke läßt man trockenes Chlorgas über ein Gemenge aus Thonerde und Kohle in einem rothglühenden Porzellanrohre streichen. Das Chlor greift die Thonerde allein nicht an; es findet jedoch eine Einwirkung desselben statt, wenn die Thonerde mit Kohle gemengt ist. Es entwickelt sich Kohlenoxydgas, und da das Chloraluminium flüchtig ist, so wird dieses in einem Recipienten, welchen man mit dem Porzellanrohre verbunden hat, verdichtet. Um ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle zu erhalten, vermengt

man die Thonerde mit Kienruß und setzt dann etwas Oel hinzu, worauf man aus dem teigförmigen Gemenge kleine Kugeln formt, welche man in einem hessischen Tiegel ausglüht. Die so erhaltenen kleinen porösen Kugeln werden in das in einem Reverberirofen (Fig. 128)

Fig. 128.



befindliche Porzellanrohr gebracht. Man läßt das trockene Chlorgas an dem einen Ende dieses Rohres einströmen, und verbindet das andere Ende desselben mit einem Vorstoß, welcher mit einer gut abgekühlten Flasche in Verbindung steht. Das Chloraluminium verdichtet sich in dem Vorstoß und in der Flasche in Gestalt kleiner gelblichweißer Krystallblättchen. Das Chloraluminium ist sehr flüchtig, verbreitet an der Luft weiße Dämpfe und zieht sehr rasch die Feuchtigkeit derselben an.

Unterscheidungsmerkmale der Thonerdesalze.

§. **491.** Die Lösungen der Thonerdesalze werden durch Ammoniak gefällt. Diese Eigenschaft unterscheidet sie von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden; man kann sie jedoch in dieser Beziehung mit den Magnesiasalzen verwechseln. Allein wir haben gesehen (§. 483), daß durch Zusatz einer hinreichenden Menge eines Ammoniaksalzes zu einem Magnesiasalze letzteres nicht mehr durch Ammoniak gefällt wird, während das Thonerdesalz sich immer niederschlägt.

Aetzkali oder Aetznatron fällen die Thonerdesalze, allein ein Ueberschuß des Alkalis löst den Niederschlag sogleich wieder auf. Durch dieses Merkmal unterscheiden sich die Thonerdesalze sehr leicht von den Salzen der Alkalien und der alkalischen Erden.

Die Thonerdesalze werden durch Kalkwasser gefällt.

Versetzt man ein Thonerdesalz mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, so fällt Thonerdehydrat nieder. Der gut ausgewaschene Niederschlag löst sich in Säuren ohne Aufbrausen. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt ebenfalls Thonerdehydrat.

Versetzt man ein Thonerdesalz in heißer concentrirter Lösung mit schwefelsaurem Kali, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit octaëdrische Krystalle von Alaun aus, welche man sehr leicht durch ihr Aeußeres unterscheiden kann. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so kann man die Krystalle leicht durch Verdampfen derselben erhalten.

Vor dem Löthrohre geben die Thonerdesalze, wenn sie mit einer geringen Menge salpetersaurer Kobaltoxydullösung versetzt werden, eine Masse, welche eigenthümlich blau gefärbt ist.

IV. Eigentliche Metalle.

I. Mangan.

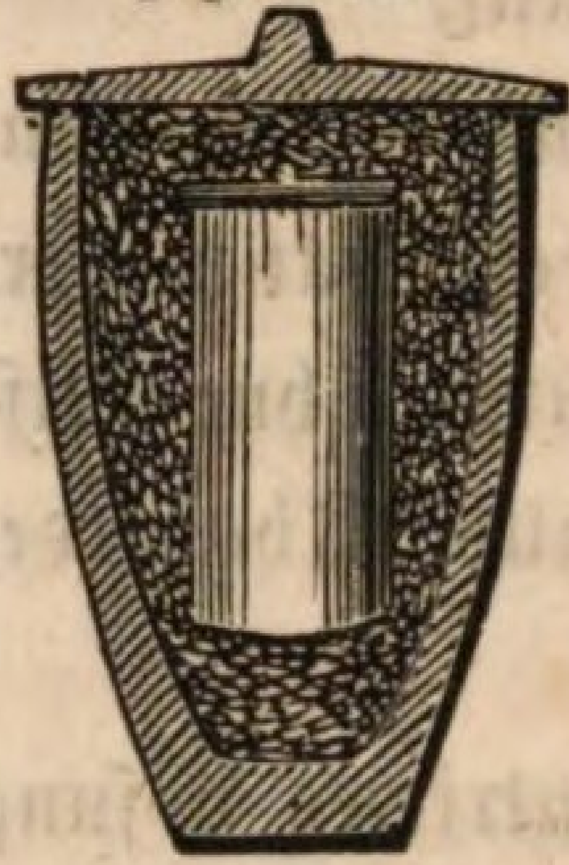
Aequivalent = 344,7.

§. 492. Man erhält das Mangan*) durch die Reduction eines seiner Oxyde mittelst Kohle in hoher Temperatur. Man glüht zu diesem Zweck kohlensaures Manganoxydul in einem verschlossenen Tiegel und erhält dadurch Manganoxydul in sehr reinem und dichtem Zustande. Dieses Manganoxydul wird mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Holzkohle und $^1/_{10}$ seines Gewichts Borax innig vermengt. Das Gemenge wird in einem mit Kohle gefütterten Tiegel in einem Gebläsefeuer der höchstmöglichen Hitze ausgesetzt. Der Zusatz von Borax erleichtert die Vereinigung der kleinen Metallkügelchen in eine einzige Masse. Das so erhaltene Metall ist noch mit einer gewissen Menge Kohlenstoff vermengt und verhält sich zu reinem Mangan wie das Gußeisen zum Schmiedeeisen. Man reinigt das Mangan durch

---

*) Das Mangansuperoxyd ist schon sehr lange bekannt, allein erst im Jahre 1774 zeigte Scheele, daß dieser Körper ein besonderes Metalloxyd sei und Gahn stellte ein Jahr später das Mangan daraus dar.

Fig. 129.



nochmaliges Schmelzen mit einer geringen Menge kohlensauren Manganoxydul in einem verschlossenen kleinen Porzellantiegel, welcher, wie es aus Fig. 129 ersichtlich ist, in einen verkitteten hessischen Tiegel gestellt wird. Das so gereinigte Mangan besitzt eine gewisse Geschmeidigkeit; es läßt sich feilen, aber es wird unter dem Schlage des Hammers brüchig, sein Bruch ist grau und ähnelt einigen Sorten Gußeisen außerordentlich; seine Dichtigkeit ist ungefähr 8,0. Es ist eben so schwer schmelzbar wie das Eisen.

Das Mangan hat große Verwandtschaft zum Sauerstoff; seine Oberfläche läuft sehr schnell in Berührung mit feuchter Luft an und bedeckt sich mit einem dunkelbraunen Rost. In gewöhnlicher Temperatur zersetzt es Wasser sehr langsam unter Wasserstoffgasentwickelung. Bläst man auf ein Stück Mangan, so bemerkt man den eigenthümlichen widerlichen Geruch, der sich entwickelt, wenn man ein Kohlenmetall in verdünnten Säuren auflöst. In einer Temperatur von 100° wird Wasser sehr schnell von dem Mangan zersetzt. Bei der Aufbewahrung des Mangans muß man dasselbe vor Berührung mit Luft schützen. Man bringt es gewöhnlich wie Kalium unter Steinöl, allein es ist zweckmäßiger, die Metallkügelchen in eine Glasröhre zu bringen und diese vor der Lampe hermetisch zu verschließen.

Verbindung des Mangans mit dem Sauerstoff.

§. 493. Wir kennen fünf Verbindungen des Mangans mit dem Sauerstoff; die erste davon MnO ist eine Base; die zweite Mn^2O^3 spielt ebenfalls noch die Rolle einer Base, doch ist dieselbe sehr schwach; die dritte MnO^2 ist weder Säure noch Base; die vierte endlich MnO^3 und die fünfte Mn^2O^7 besitzen die charakteristischen Eigenschaften der Säuren.

§. 494. Manganoxydul MnO. — Man erhält das Manganoxydul durch Reduction einer höheren Oxydationsstufe dieses Metalls mittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls beim Abschluß der Luft. Das auf diese Weise dargestellte Manganoxydul erscheint in der Form eines hellgrünen

Pulvers, welches sich sehr leicht an der Luft höher oxydirt, falls es nicht stärker erhitzt wurde, als zu seiner Darstellung nöthig war. Dieses Manganoxydul wird dichter und weniger leicht veränderlich, wenn man die Zersetzung des kohlensauren Manganoxyduls in einer möglichst hohen Temperatur vor sich gehen läßt.

Das Manganoxydul ist eine sehr starke Base. Gießt man Aetzkali in die Lösung eines seiner Salze, so erhält man einen weißen Niederschlag, Manganoxydulhydrat. Dieses Hydrat absorbirt außerordentlich leicht Sauerstoff aus der Luft, wird braun und verwandelt sich in Manganoxydhydrat.

§. **495.** Mangansesquioxyd Mn^2O^3. — Das Manganoxyd Mn^2O^3 kommt natürlich krystallisirt vor, sowohl wasserfrei, als im Zustande eines Hydrats. Das Manganoxydhydrat ist in seinem äußern Ansehen dem Superoxyd sehr ähnlich, mit dem es auch häufig gemengt auftritt. Allein beide Körper unterscheiden sich leicht durch die Farbe ihres Pulvers, die des Superoxyds ist dunkelgrau, während die des Oxydhydrates sehr deutlich braun ist.

§. **496.** Mangansuperoxyd MnO^2. — Dieses Oxyd führt auch den Namen Manganbioxyd und ist das häufigste aller Manganoxyde; es ist auch das werthvollste, weil es mit Chlorwasserstoffsäure die größte Menge Chlor liefert. Man findet es in Gestalt langer Prismen von halbmetallischem Glanze. Seine Farbe ist dunkelgrau. Man erhält Mangansuperoxyd im Hydratzustande, wenn man mangansaures Kali durch heißes Wasser zersetzt, oder wenn man Chlor in Wasser leitet, in welchem sich kohlensaures Manganoxydul suspendirt befindet. Das Hydrat ist ein tief dunkelbraunes Pulver.

Wenn man Mangansuperoxyd in einer irdenen Retorte so lange glüht, als es noch Sauerstoffgas entwickelt, so erhält man als Rückstand ein braunes Pulver, welches 27,3 Procent Sauerstoff enthält. Dieser Körper ist gewöhnlich unter dem Namen rothes Manganoxyd Mn^3O^4 bekannt und verhält sich wie eine Verbindung von Manganoxydul mit Manganoxyd, weshalb man seine Formel häufig $MnO.Mn^2O^3$ schreibt. Dieses rothe Oxyd gibt nämlich bei Be-

handlung mit einer Säure Oxydul, welches sich auflöst, während Oxyd als Rückstand verbleibt.

§. 497. Mangansäure und Uebermangansäure MnO^3 und Mn^2O^7. — Die beiden sauren Verbindungen des Mangans mit dem Sauerstoff werden durch Erhitzen von kaustischem Kali mit Mangansuperoxyd in Gegenwart von Sauerstoff oder von Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben, erhalten. Erhitzt man an der Luft gleiche Theile von fein gepulvertem Mangansuperoxyd und von kaustischem Kali, so erhält man durch Behandlung der Masse mit etwas kaltem Wasser eine grüne Lösung, während ein röthlichbraunes Pulver zurückbleibt, welches aus einem Gemenge von Manganoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat besteht. Die Flüssigkeit enthält mangansaures Kali $KO.MnO^3$ und überschüssiges Kali. Eine größere Menge mangansaures Kali erhält man durch Glühen des Gemenges in einer Atmosphäre von Sauerstoff. Die grüne Flüssigkeit gibt unter dem Recipienten der Luftpumpe über einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdunsten schön grüne Krystalle von mangansaurem Kali. Diese Krystalle sind gewöhnlich mit weißen Krystallen von Kalihydrat vermengt, allein man kann letztere leicht mechanisch davon trennen. Man bringt die grünen Krystalle auf eine Platte von unkrystallisirtem Porzellan, welche schnell die anhängende Mutterlauge einsaugt.

Diese grünen Krystalle von mangansaurem Kali $Ko.MnO^3$ lösen sich unverändert in einer etwas concentrirten Lösung von kaustischem Kali und scheiden sich von Neuem beim Verdunsten der Flüssigkeit aus. Löst man sie jedoch in reinem Wasser, so findet eine augenblickliche Zersetzung derselben statt; man erhält eine schön rosenrothe Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Diese rothe Flüssigkeit enthält übermangansaures Kali $KO.Mn^2O^2O^7$. Diese schnelle Zersetzbarkeit der Mangansäure, selbst wenn sie mit einer starken Base wie mit Kali verbunden ist, ist die Ursache, daß man sie nicht im freien Zustande erhalten kann.

Erhitzt man Mangansuperoxyd in Berührung mit Sauerstoff mit Natron oder Baryt, so erhält man mangansaures Baryt oder

Natron. Der mangansaure Baryt ist ein grünes Pulver und beinahe im Wasser unlöslich.

Behandelt man die grüne Masse, welche aus einem Gemenge von mangansaurem Kali, kaustischem Kali und Manganoxyd besteht, mit heißem Wasser, so erhält man, nachdem man das Ganze einige Zeit mit dem Rückstande sieden ließ, eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, welche durch Asbest filtrirt, nach dem Verdunsten unter dem Recipienten einer Luftpumpe prismatische Krystalle von intensiv rother Farbe von übermangansaurem Kali gibt. Allein die einfachste Methode, um eine beträchtliche Menge dieses Products zu erhalten, ist folgende: Man mengt 1 Theil äußerst fein gepulvertes Mangansuperoxyd mit 1 Theil chlorsaurem Kali; andererseits wird $1\frac{1}{4}$ Theil kaustisches Kali in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und hierzu ersteres Gemenge gesetzt. Der so erhaltene Teig wird in einer Porzellanschale getrocknet. Während dieses Trocknens bildet sich eine beträchtliche Menge mangansaures Kali. Die Masse wird hierauf in einem irdenen Tiegel allmälig bis zum Rothglühen erhitzt. Hierauf kocht man die geglühte Masse in einem Glasballon mit Wasser aus und filtrirt die hierbei erhaltene rothe Flüssigkeit durch Asbest; sie wird nachher in einer Porzellanschale über der Spirituslampe concentrirt und scheidet alsdann beim Abkühlen Krystalle von übermangansaurem Kali aus. Um das Salz rein zu erhalten, muß man es von Neuem in einer geringen Menge siedendem Wasser lösen und von Neuem krystallisiren lassen. Das übermangansaure Kali ist im Wasser wenig löslich, bei 15° löst sich 1 Theil dieses Salzes in 16 Theilen reinem Wasser auf; in heißem Wasser ist es bedeutend löslicher.

Man kann die Uebermangansäure frei in wäßriger Lösung erhalten; zu diesem Zweck zersetzt man übermangansauren Baryt durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure; es scheidet sich unlöslicher schwefelsaurer Baryt aus und die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Uebermangansäure. Die Lösung dieser Säure besitzt eine schöne rothe Farbe; sie zersetzt sich selbst schon in der Kälte ziemlich leicht.

Die mangansauren und übermangansauren Salze werden außerordentlich schnell durch organische Substanzen zersetzt, welche den

Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen. Man kann deshalb ihre Lösungen nicht durch Papier filtriren. Gießt man eine rothe Lösung von übermangansaurem Kali mit überschüssigem kaustischem Kali auf ein Papierfiltrum, so tropft die Flüssigkeit gewöhnlich mit grüner Farbe durch das Filter und das Filtrat enthält mangansaures Kali. Ist die Lösung verdünnter oder erfolgt die Filtration sehr langsam, so erscheint das Filtrat häufig völlig farblos und das Papier hat sich stark durch Manganoxydhydrat gebräunt, welches sich in den Poren desselben abgelagert hat.

Gießt man in eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali etwas concentrirte kaustische Kalilösung, so bemerkt man in der Flüssigkeit eine eigenthümliche Farbenwandlung; die Flüssigkeit wird zuerst violet, nachher smaragdgrün. Das übermangansaure Salz verwandelt sich hierbei in mangansaures Salz und eine doppelte Menge Kali ist in die Verbindung getreten:

$$KO.Mn^2O^7 + KO = 2(KO.MnO^3) + O.$$

Der frei gewordene Sauerstoff bleibt in Wasser gelöst, weil es eben nur eine äußerst geringe Menge und die Lösung des übermangansauren Kalis äußerst verdünnt ist. Diese Umwandlung rührt von der stark basischen Eigenschaft des Kalis her, welches sich so gut als möglich zu sättigen strebt. Der Uebergang aus dem Roth ins Grün erfolgt nur allmälig; setzt man die Lösung von kaustischem Kali tropfenweise hinzu, so bemerkt man in der Flüssigkeit nach und nach alle zwischen roth und grün liegenden Farbennüancen, d. h. alle verschiedenen Arten des Violet.

Wir haben gesehen, daß die Lösung des mangansauren Kalis sehr bald roth wird, wenn man sie kocht, und daß sich hierbei Mangansuperoxydhydrat ausscheidet; es darf jedoch die Flüssigkeit nicht zu concentrirt sein. Die Umwandlung des grünen mangansauren Kalis in rothes übermangansaures Kali erfolgt auch in der Kälte ohne sichtbare Ausscheidung von Superoxyd. Man kann dies bewirken, wenn man zu der grünen Lösung nach und nach mehr und mehr kaltes Wasser gießt; das mangansaure Kali verwandelt sich hierbei ebenfalls in übermangansaures Kali, indem es die geringe Menge Sauerstoff absorbirt, welche sich im kalten Wasser gelöst be-

findet; die Flüssigkeit geht aus dem Grün ins Roth durch alle Farbennüancen, welche durch Mischung beider Farben entstehen. Will man die Flüssigkeit nicht mit einer Menge Wasser verdünnen, so erlangt man dasselbe Resultat, wenn man sie eine Zeit lang mit der Luft in Berührung läßt oder einen Strom von Sauerstoffgas durch dieselbe leitet. Diese merkwürdige Farbenwandlung hat Veranlassung gegeben, diese Substanz Camäleon minerale zu nennen.

Die Umwandlung des mangansauren in übermangansaures Kali erfolgt am schnellsten durch Zusatz einer Säure, wozu selbst Kohlensäure hinreicht. Bei einem Ueberschuß von Säure wird die Flüssigkeit augenblicklich farblos; es bildet sich in diesem Falle ein Salz des Manganoxyduls, während Sauerstoff frei wird.

Unter den Oxyden des Mangans spielen blos zwei die Rolle einer Base: nämlich Oxydul und Oxyd.

Manganoxydulsalze.

§. 498. Die Manganoxydulsalze sind blaßrosa oder amethystroth gefärbt. Gießt man in die Lösung eines dieser Salze eine Lösung von kaustischem Kali oder Natron, so erhält man einen weißen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, welcher sich schnell an der Luft bräunt. Die Farbenverwandlung erfolgt äußerst schnell, wenn man die Flüssigkeit und den Niederschlag in Berührung mit der Luft aufrührt oder sie mehrmals aus einem Glase in das andere übergießt.

Gießt man kaustisches Ammoniak in die Auflösung eines Manganoxydulsalzes, so erzeugt sich ebenfalls ein weißer Niederschlag, allein die Fällung ist unvollkommen. Wir haben hier ein ähnliches Phänomen wie wir es bei dem Magnesiasalze (§. 483) bereits kennen gelernt haben. Enthält die Lösung einen großen Ueberschuß von freier Säure, so wird diese Säure durch Ammoniak gesättigt, ehe letzteres auf das Mangansalz einzuwirken im Stande ist. Das gebildete Ammoniaksalz vereinigt sich mit dem Mangansalze und man erhält ein Doppelsalz, welches von überschüssigem Ammoniak unzersetzbar ist; man erhält also keinen Niederschlag, wie groß auch die Menge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks sein mag. Ist das

Mangansalz neutral, so erhält man durch Zusatz der ersten Tropfen Ammoniak einen Niederschlag von Oxydulhydrat und es bildet sich eine entsprechende Menge Ammoniaksalz. Bald ist letzteres Salz in hinreichender Menge vorhanden, um mit dem nicht zersetzten Mangansalze ein Doppelsalz zu bilden, welches durch einen neuen Zusatz von Ammoniak nicht mehr zersetzt werden kann. Fügt man Ammoniak in Ueberschuß hinzu, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag von Manganoxydulhydrat wieder in der Flüssigkeit auf und verbindet sich mit hinlänglich vorhandenem Ammoniak. Die Lösung erfolgt jedoch nicht vollständig, wenn sich der Niederschlag schon an der Luft gebräunt hat, denn der Theil des Niederschlags, welcher sich bereits höher oxydirt hat, ist dadurch im überschüssigen Ammoniak unlöslich geworden. Setzt man die Lösung des Manganoxyduls in Ammoniak der Luft aus, so absorbirt sie Sauerstoff und das Mangan schlägt sich nach und nach vollständig in derselben als Manganoxydhydrat nieder.

Kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak schlagen die Mangansalze schmutzigweiß nieder. Kaliumeisencyanür gibt einen rosenrothen Niederschlag. Durch Schwefelwasserstoff erhält man nur dann Niederschläge, wenn die Lösung der Mangansalze nicht den geringsten Ueberschuß von Säure enthält; dieses hat seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit des Mangansulphurets in schwachen Säuren. Schwefelwasserstoffsaure Alkalien erzeugen röthlichgelbe Niederschläge in den Lösungen der Mangansalze.

Schwefelsaures Manganoxydul.

§. **499.** Man erhält schwefelsaures Manganoxydul durch Erhitzen des natürlichen Superoxyds in concentrirter Schwefelsäure; es bildet sich hierbei schwefelsaures Manganoxydul unter Sauerstoffgasentwickelung. Vortheilhafter bedient man sich zur Darstellung dieses Salzes des rothen Oxyds, welches bei der Bereitung des Sauerstoffgases durch Glühen von Mangansuperoxyd in der Retorte als Rückstand verbleibt. Man stellt endlich schwefelsaures Manganoxydul auch dadurch dar, daß man Manganchlorür, welches man bei der

Chlorbereitung als Nebenproduct erhält, mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt.

Kohlensaures Manganoxydul erhält man auf nassem Wege durch Zusatz von kohlensaurem Natron in die Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul oder von Manganchlorür; das kohlensaure Manganoxydul schlägt sich in Form eines weißen Pulvers nieder. Dieses Salz löst sich im Wasser, welches mit Kohlensäure geschwängert ist.

Man stellt leicht die andern Manganoxydulsalze durch Auflösen des kohlensauren Manganoxyduls in den entsprechenden Säuren dar.

Manganoxydsalze.

§. 500. Das Manganoxyd verbindet sich mit den Säuren, allein die gebildeten Salze sind sehr wenig beständig. Erhitzt man Superoxydhydrat mit Schwefelsäure, so löst sich dasselbe auf und man erhält eine schönrothe Flüssigkeit, welche, mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak vermischt, nach dem Verdampfen einen wirklichen Manganalaun in octaëdrischen Krystallen absetzt; letztere sind nach der Formel: $Mn^2O^3 . 3SO^3 + KO . SO^3 + 24 HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung dieses Körpers zeigt mit aller Evidenz, daß das Mangansesquioxyd in der That ein eigenthümliches, mit der Thonerde isomorphes Oxyd ist und nicht etwa eine Verbindung von Oxydul mit Superoxyd. Körper, welche große Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, verwandeln das schwefelsaure Manganoxyd unter Entfärbung der Flüssigkeit sofort in schwefelsaures Manganoxydul. Diese Eigenschaft des schwefelsauren Mangansesquioxyds wird in den Laboratorien benutzt, um zu sehen, ob eine Sauerstoffverbindung die größtmögliche Menge Sauerstoff aufgenommen hat; z. B. um sich zu versichern, ob Schwefelsäure etwas schweflige Säure oder ob Salpetersäure Spuren von salpetriger Säure enthält.

Verbindung des Mangans mit dem Chlor.

§. 501. Manganchlorür erhält man durch Erhitzen von natürlichem Mangansuperoxyd in Chlorwasserstoffsäure; es entwickelt sich Chlor unter Bildung von Manganchlorür.

Mangansesquichlorür oder Manganchlorid Mn^2Cl^3 erhält man durch Behandlung des Manganoxyds mit Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung ist roth; beim Erhitzen entwickelt sie Chlor und verwandelt sich in Manganchlorür.

II. Eisen.

Aequivalent = 350,0.

§. **502.** Das Eisen ist seiner zahlreichen Anwendungen in den Künsten und Gewerben wegen unstreitig das wichtigste aller Metalle. Es findet in drei verschiedenen Zuständen Anwendung:

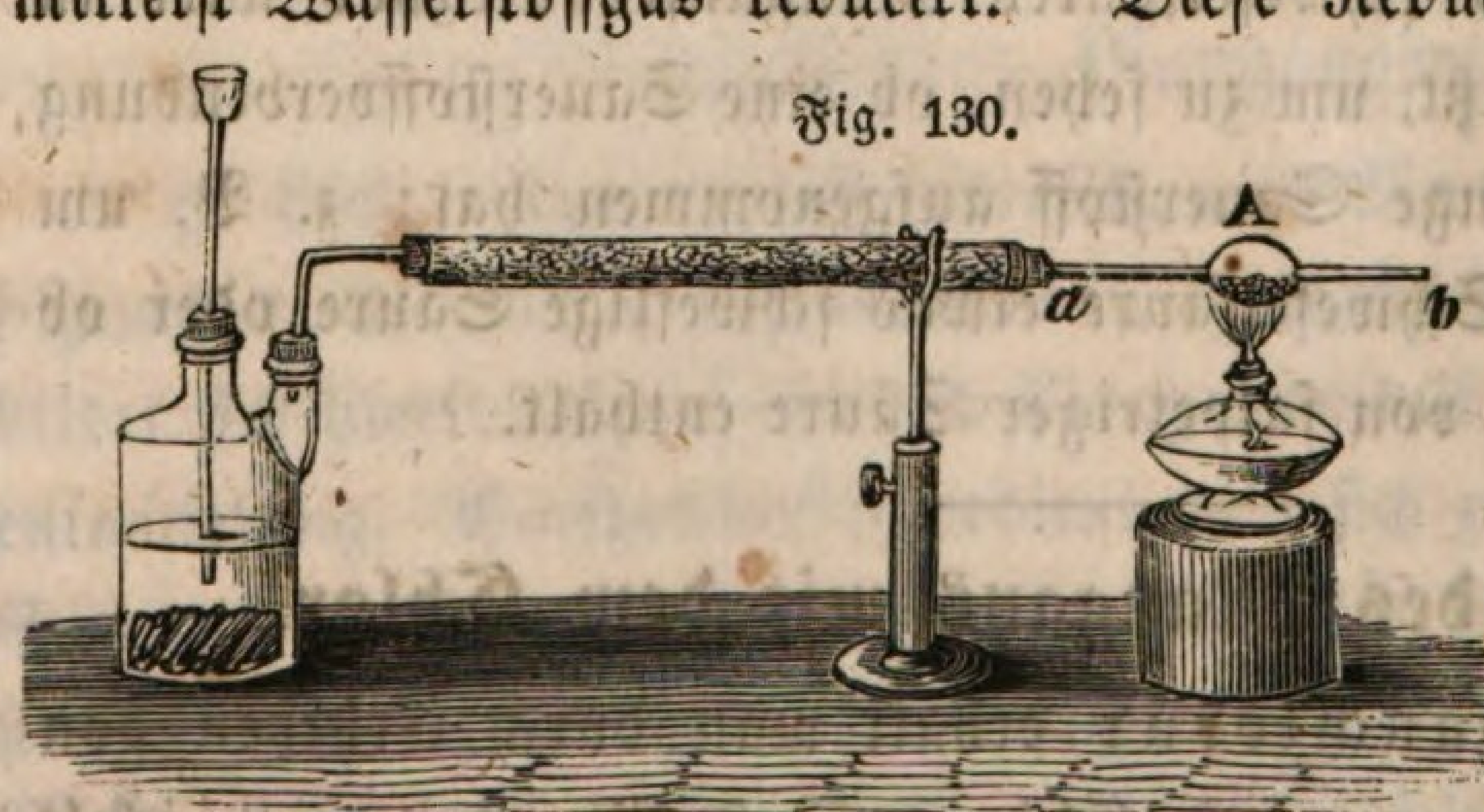
1) als Schmiedeeisen,
2) „ Stahl und
3) „ Gußeisen.

Der Stahl und das Gußeisen sind Verbindungen des Eisens mit geringen aber veränderlichen Mengen von Kohlenstoff und Silicium.

Das Schmiedeeisen, weiche Eisen oder Stabeisen des Handels ist auch noch kein chemisch reines Eisen. Es enthält eine geringe Menge Kohle und nicht selten Spuren von Kiesel, Schwefel oder Phosphor, welche auf die Eigenschaften desselben wesentlich Einfluß ausüben. Das Eisen, welches zu kleinen Schlosserarbeiten verbraucht wird, ist beinahe reines Eisen, allein im Clavierdraht ist das Eisen noch reiner, denn nur sehr reines Eisen läßt sich fein ausziehen.

Man kann reines Eisen erhalten, wenn man eins seiner Oxyde mittelst Wasserstoffgas reducirt. Diese Reduction findet schon bei sehr niedriger Temperatur, nämlich bei dunkler Rothglühhitze statt; sie kann in einer sogenannten Kugelröhre ausgeführt werden (Fig. 130), welche durch eine Spirituslampe erhitzt und von Wasserstoffgas durchströmt wird.

Fig. 130.



Das Eisen bleibt in der Kugel als schwarzgraues Pulver zurück. Zu seiner Aufbewahrung muß man die Kugelröhre an beiden Enden zuschmelzen, während sie noch mit Wasserstoffgas gefüllt ist; denn das fein zertheilte Eisen zieht so begierig Sauerstoff an, daß es Feuer fängt, sobald es mit Luft in Berührung kommt. In Folge dieser Eigenschaft hat man es pyrophorisches Eisen genannt. Erfolgt die Reduction bei hoher Temperatur in einem Porzellanrohr, so sintert das Metall zusammen, nimmt Metallglanz an und oxydirt sich in trockner Luft nicht mehr.

Man erhält gleichfalls vollkommen reines Eisen, wenn man in einer Glasröhre Eisenchlorür mittelst Wasserstoffgas reducirt. Das Eisen bildet alsdann an den Wandungen der Röhre eine spiegelnde, lebhaft glänzende Schicht, in welcher man nicht selten kleine wohlausgebildete cubische Krystalle bemerkt.

§. 503. Das Gefüge des im Handel vorkommenden Eisens ist je nach der Art und Weise, nach welcher es behandelt wurde, ziemlich verschieden. Reines Eisen, welches gleichförmig gehämmert und ausgezogen ist, besitzt eine kleinkörnige Textur von lebhaftem Glanze; allein wenn es in Stäbe ausgezogen wird, zeigt es nicht selten ein deutlich fasriges Gefüge und zwar erscheinen die Fasern parallel der Längsrichtung des Stabes; man kann die Textur einer Eisensorte leicht sichtbar machen, wenn man einen Stab durch eine starke Drehung zerbricht. Eisen von fasrigem Gefüge ist sehr geschätzt, weil das Eisen, welches sie besitzt, eine größere Zähigkeit hat, als Eisen von körnigem Gefüge und weil es daher viel größere Lasten ohne zu reißen tragen kann. Man betrachtet die fasrige Textur des Eisens im Allgemeinen als ein Anzeichen seiner guten Beschaffenheit; indessen verstehen geschickte Eisenhüttenleute auch Eisensorten von mittelmäßiger Beschaffenheit diese Eigenschaft mitzutheilen. Das Eisen erhält sein fasriges Gefüge nicht für immer, es nimmt im Verlauf der Zeit eine körnige, ja sogar blättrige Textur an. Diese Verwandlung findet namentlich dann statt, wenn das Eisen häufigen Schwingungen unterworfen ist, wie z. B. die Eisenstäbe, welche die Flügel einer Hängebrücke tragen. Die Zähigkeit des Metalls vermindert sich dabei sehr beträchtlich und es findet häu-

fig ein Brechen desselben bei Belastungen statt, welche früher, als das Eisen noch fasriges Gefüge hatte, mit Leichtigkeit von ihm getragen worden wäre. Eine derartige Umwandlung des Gefüges bemerkt man häufig an den Axen der Locomotiven und der Eisenbahnwagen.

Das spezifische Gewicht des Schmiedeeisens schwankt zwischen 7,7 und 7,9. Das Eisen besitzt unter allen Metallen die größte Zähigkeit: ein cylindrischer Eisendraht von 2 Millimeter Durchmesser zerreißt erst bei einer Belastung von 250 Kilogramm.

§. **504.** Das Eisen erfordert, um zu schmelzen, die höchste Temperatur, welche man in unsern Windöfen hervorzubringen im Stande ist. Sein Schmelzen erfolgt leichter, wenn es sich mit Kohlenstoff verbinden kann. Das Eisen geht aus dem flüssigen durch den teigförmigen Zustand in den starren über; es gehört folglich zu denjenigen Substanzen, welche auf dem Wege der Schmelzung sehr schwierig krystallisiren. Erhitzt man Eisen bis zum Weißglühen, so wird es weich genug, um alle Formen des Hammers anzunehmen. Zwei Eisenstäbe können, weißglühend gemacht, ohne Zwischenlage eines andern Metalls leicht aufeinander gelöthet werden. Es reicht zu diesem Zwecke hin, die beiden weißglühenden Stücke aufeinander zu legen und mit dem Hammer stark darauf zu schlagen. Allein die zu vereinigenden Flächen müssen von Oxyd völlig gereinigt sein. Da nun das an der Luft erhitzte Eisen sich schnell oxydirt, so bestreut der Schmied beide Stäbe, welche er zusammenschweißen will, mit einer geringen Menge Sand; dieser vereinigt sich mit dem Oxyde und erzeugt ein leicht schmelzbares Eisensilicat. Dieses Silicat bildet auf der Oberfläche des Metalls eine Art Firniß und verhindert dadurch seine fernere Oxydation; dieses Silicat wird übrigens seiner Leichtflüssigkeit wegen durch die Hammerschläge vollständig ausgepreßt.

§. **505.** Eisen, Kobalt und Nickel sind die einzigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch erscheinen. Ein Stück reines Eisen wird sofort durch die Anwesenheit eines natürlichen Magnetes, sei es mit demselben in Berührung oder in seiner unmittelbaren Nähe, selbst ein Magnet; allein seine magnetischen Eigenschaften verschwinden augenblicklich, wenn man den Magnet entfernt. Enthält das Eisen eine geringe Menge Kohle, oder ist es in Stahl

verwandelt worden, so entwickelt sich der Magnetismus in demselben viel langsamer, allein er verbleibt demselben auch nach der Entfernung des Magnets längere oder kürzere Zeit. Ein Stück Stahl erlangt, wenn man es mit einem Magnet bestreicht, dauernde magnetische Eigenschaften und wird selbst ein wirklicher Magnet. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens nehmen mit dem Steigen der Temperatur schnell ab. Eine weißglühende Flintenkugel übt keine merkliche Wirkung auf die Magnetnadel mehr aus; mit dem Erkalten jedoch erscheint die magnetische Eigenschaft wieder.

§. 506. Das Eisen erhält sich unendlich lange unverändert in trockner Luft und in gewöhnlicher Temperatur selbst im Sauerstoffe, allein es verändert sich sehr schnell in feuchter Luft und bedeckt sich darin mit Rost. Das Rosten des Eisens besteht in einer von der Oberfläche ausgehenden Oxydation des Metalls. Diese Oxydation erfolgt besonders leicht in Gegenwart von Kohlensäure; daß aber die Luft immer Spuren von dieser Säure enthält, haben wir bereits gesehen. Unter dem Einfluß der Kohlensäure und des Sauerstoffs verwandelt sich das Eisen in kohlensaures Eisenoxydul, welches einen neuen Theil Sauerstoff absorbirt und sich in Eisenoxydhydrat verwandelt. Die hierbei freiwerdende Kohlensäure begünstigt die Oxydation einer neuen Menge metallischen Eisens. Man weiß aus der Erfahrung, daß Eisen, welches einmal an einem Punkte zu rosten angefangen hat, sich um diesen Punkt herum sehr schnell weiter in Rost verwandelt. Dieses rührt von einem galvanischen Phänomen her, durch welches die Oxydation beschleunigt wird. Das Eisen und die dünne Schicht Oxyd, welche sich auf der Oberfläche desselben erzeugt hat, bilden die beiden Elemente einer galvanischen Batterie, in welcher das Eisen zum positiven Element wird und so eine hinreichend große Verwandtschaft zum Sauerstoff erlangt, um das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Man macht dieses Phänomen sehr sichtbar, wenn man feuchte Eisenfeilspäne an der Luft rosten läßt; man bemerkt nach Verlauf einiger Zeit den Geruch sehr deutlich, welchen Wasserstoffgas besitzt, wenn es aus kohlehaltigen Metallen dargestellt worden ist. Der Rost enthält beinahe immer eine geringe Menge Ammoniak,

welches leicht erkennbar wird, wenn man denselben mit Kali erhitzt. Die Gegenwart des Ammoniak läßt sich auf folgende Weise erklären: Wir haben gesehen (§. 115), daß, wenn sich Sauer- und Stickstoff in einer Flüssigkeit im statu nascenti begegnen, sie sich vereinigen und Ammoniak bilden; nun enthält aber das Wasser, womit der Rost befeuchtet ist, Stickstoff in Auflösung, weil sich dieses Wasser in Berührung mit der Luft befindet; andererseits aber wird durch die Zersetzung des Wassers Wasserstoffgas frei. Es sind also die Umstände erfüllt, unter welchen sich durch directe Vereinigung des Wasserstoffs und Stickstoffs Ammoniak bilden kann. Das Eisenoxyd spielt in Bezug auf sehr starke Basen die Rolle einer Säure; es enthält Ammoniak und verhindert dessen Freiwerden.

Es ist von Wichtigkeit, die Gegenwart von Ammoniak im Roste nachzuweisen, denn man hat lange Zeit angenommen, daß die Rostflecke, welchen man auf blanken Waffen begegnete, den Verdacht eines stattgefundenen Verbrechens bestärken könnten, wenn sie in Berührung mit Kali Ammoniak entwickeln, und gründete darauf die Behauptung, daß dieser Rost sich durch Berührung des Eisens mit einer thierischen Substanz, durch Berührung mit Blutstropfen gebildet haben müsse. Dies war jedoch eine irrige vorgefaßte Meinung, denn wir haben so eben gesehen, daß Rost, welcher sich einfach in Berührung mit feuchter Luft bildet, deutlich merkbare Mengen von Ammoniak enthalten kann.

Das Eisen rostet sehr schnell in reinem Wasser, allein man hat die Erfahrung gemacht, daß es sehr wenig in Wasser angegriffen wird, welches eine äußerst geringe Menge kohlensaures Natron oder Kali enthält. Seit einigen Jahren schützt man das Eisen vor Rost durch Ueberziehen seiner Oberfläche mit einer sehr dünnen Schicht metallischen Zinks. Das so verzinkte Eisen hat den Namen galvanisirtes Eisen erhalten. Wir haben oben (§. 260) die Erklärung dieser Erscheinung gegeben.

Das Eisen oxydirt sich sehr schnell in Berührung mit der Luft, wenn es rothglühend ist. Es bedeckt sich hierbei mit einem schwarzen Oxydhäutchen, welches unter dem Schlage des Hammers abspringt. Diese schnelle Verbrennung des Eisens an der Luft muß zweifelsohne

als Ursache angesehen werden, daß der Stahl am Feuerstein Funken gibt. Es werden von diesem harten Eisen kleine Splitterchen losgeschlagen, welche durch die starke Reibung am Feuerstein heiß werden, und indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, in's Glühen kommen, so daß sie leicht entzündliche Stoffe, wie Feuerschwamm, zu entzünden vermögen. Wenn man einige Zeit über einem Stücke weißen Papiere mit Stahl und Stein Feuer schlägt, so bedeckt sich das Papier mit einer Menge kleiner Kugeln, die vom Magnet angezogen werden und aus Eisenoxydoxyduls, Fe^3O^4, bestehen.

§. **507.** Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Eisen sehr leicht angegriffen; es bildet sich unter Wasserstoffgasentwickelung Eisenchlorür. Verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff ebenfalls in der Kälte auf. Concentrirte Schwefelsäure greift Eisen ebenfalls an; allein in diesem Falle entwickelt sich schweflige Säure. Die Salpetersäure greift das Eisen sehr lebhaft an, wobei sich salpetrige Dämpfe entwickeln; ist jedoch verdünnte Säure angewandt worden, so löst sich das Eisen ohne merkliche Gasentwickelung auf, und es bildet sich gleichzeitig salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak (§. 115).

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff.

§. **508.** Wir kennen drei Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff:

1) Oxydul FeO, welches als kräftige Basis auftritt und mit denjenigen Basen isomorph ist, welche nach der Formel RO zusammengesetzt sind;

2) Oxyd Fe^2O^3 (Sesquioxyd), welches als schwache Base auftritt, der Thonerde analog und isomorph mit den Sesquioxyden R^2O^3 ist.

3) Eisensäure FeO^3, welche der Mangansäure analog ist.

Man kennt noch eine vierte Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoff, welche nach der Formel Fe^3O^4 zusammengesetzt ist, und vom natürlichen Magneteisenstein repräsentirt wird; allein dieser Körper verhält sich wie eine Verbindung aus Oxydul, FeO, und Sesqui-

oxyd Fe^2O^3, weshalb man die Formel derselben auch $FeO.Fe^2O^3$ schreibt.

§. **509.** Eisenoxydul FeO. — Das Eisenoxydul ist bis jetzt noch nicht im Zustande völliger Reinheit dargestellt worden. Läßt man in Berührung mit der Luft langsam einen rothglühenden Eisenstab erkalten, so oxydirt sich dessen Oberfläche. Es bildet sich ein schwarzes Oxydhäutchen von halbmetallischem Glanze, welches unter dem Schlage des Hammers abspringt und im gewöhnlichen Leben Eisenhammerschlag genannt wird. Betrachtet man den Querpunkt eines dickeren Stückchens unter der Loupe, so bemerkt man, daß der Eisenhammerschlag aus mehreren über einander liegenden Schichten besteht. Die äußere Schicht ist beinahe ganz nach der Formel: Fe^3O^4 zusammengesetzt. Die innere Schicht, welche zunächst an das reine Metall grenzt, nähert sich im Gegentheil in ihrer Zusammensetzung viel mehr dem Oxydule.

Gießt man eine Lösung von kaustischem Kali in ein Eisenoxydulsalz, so erhält man einen weißen Niederschlag von Eisenoxydhydrat; allein dieser Niederschlag färbt sich in Berührung mit der Luft unter Absorption von Sauerstoff sehr schnell grün. Bedient man sich heißer Lösungen und erhält man das Sieden der Flüssigkeit eine Zeit lang, so verliert der weiße Niederschlag sein Hydratwasser und wird schwarz; allein die Verwandtschaft des Oxyduls zum Sauerstoff ist so groß, daß es unmöglich ist, diesen Niederschlag, ohne daß er sich verändert, aufzusammeln. Er zersetzt das Wasser sogar in siedendem Zustande und verwandelt sich endlich in Oxydoxydul Fe^3O^4.

Das Eisenoxydul färbt Glasflüsse dunkelgrün. Seiner Gegenwart verdanken unsere gewöhnlichen Weinflaschen ihre grüne Färbung.

§. **510.** Eisenoxyd Fe^2O^3 (Sesquioxyd). — Das Eisenoxyd ist in der Natur sehr verbreitet, und man findet dasselbe theils wasserfrei, theils im Hydratzustande. Das wasserfreie Eisenoxyd erscheint in abgeplatteten Rhomboëdern und rhomboëdrischen Krystallen von beinahe schwarzer Farbe. Die Mineralogen bezeichnen es mit dem Namen Eisenglanz; es findet sich auf Gängen in älteren Gebirgen. Man begegnet dem Eisenglanze sehr häufig in den Spalten vulkanischer Laven, und zwar in der Form von äußerst glänzenden und sehr dünnen, regel-

mäßig sechsseitigen Tafeln, die man seitens der Mineralogen Eisenglimmer genannt hat. Das wasserfreie Eisenoxyd findet sich auch in dichten Massen von intensiv rother Farbe, und führt in diesem Zustande den Namen Glaskopf. In den Künsten und Gewerben kennt man den Glaskopf unter dem Namen Blutstein und bedient sich seines Pulvers zum Poliren der Metalle, der Spiegelgläser u. s. w.

Das Eisenoxyd wird auch künstlich dargestellt, und zwar durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul; es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelsäure, während Eisenoxyd in Gestalt eines rothen Pulvers zurückbleibt:

$$2(FeO.SO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Auf diese Weise dargestelltes Eisenoxyd führt den Namen Colcothar. Man bedient sich desselben in der Oelmalerei, so wie es in der Zimmermalerei allgemeine Anwendung findet. Ebenso benutzt man Colcothar zum Poliren von Silberzeug und zur letzten Politur der Spiegel.

Man erhält Eisenoxyd in Gestalt kleiner krystallinischer Lamellen von äußerst lebhaftem Glanze und schwarzer Farbe, wenn man in einem Schmelztiegel 1 Theil schwefelsaures Eisenoxydul und 3 Theile Kochsalz glüht. Die geglühte Masse wird mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei das Eisenoxyd zurückbleibt.

§. 511. Man erhält Eisenoxydhydrat, wenn man Kali oder Ammoniak in die Lösung eines Eisenoxydsalzes gießt; es bildet sich ein brauner, äußerst voluminöser Niederschlag. Wird der Niederschlag mittelst kaustischem Kali erhalten, so enthält der Niederschlag Spuren von diesem Alkali zurück, welche man ihm nur durch längeres Kochen mit reinem Wasser entziehen kann; man kann diesen Niederschlag auch durch eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron erhalten, ohne daß derselbe aus etwas anderem, als Eisenoxydhydrat bestände.

Das Eisenoxyd färbt die Glasflüsse röthlichgelb; allein zum deutlichen Hervortreten der Färbung muß schon eine beträchtliche Menge im Glase enthalten sein. Die geringe Menge von Eisenoxydul, welche einen Glasfluß tief dunkelgrün färbt, ertheilt, in Eisenoxyd verwandelt, noch keine merkliche Färbung.

§. 512. Eisenoxydoxydul Fe^3O^4. — Man findet in der

Natur als sogenannten Magneteisenstein ein zwischen dem Oxyd und Oxydul inneliegendes Eisenoxyd. Dieses Oxyd tritt sehr häufig in äußerst regelmäßigen Krystallen von lebhaftem halbmetallischem Glanze auf. Die Form dieser Krystalle ist ein regelmäßiges Octaëder. In andern Fällen begegnet man diesen Oxyden sehr häufig in sehr ausgedehnten dichten Massen der ältern Gebirgsglieder, und hier wird es bergmännisch gewonnen. So bildet es z. B. bedeutende Lager in Schweden, und das daraus dargestellte schwedische Eisen ist von der besten Beschaffenheit. Dieses Eisenoxyd führt den Namen Magneteisenstein, weil es in sehr hohem Grade magnetische Eigenschaft besitzt. Der natürliche Magnet besteht aus diesen Eisenoxyden.

Verbrennt man Eisen bei sehr hoher Temperatur an der Luft oder in Sauerstoff, so besteht das Product der Verbrennung aus Eisenoxydoxydul: z. B. erhält man dieses Oxyd bei der lebhaften Verbrennung eines Eisendrahtes in reinem Sauerstoffgase. Allein die sicherste Methode, um in den Laboratorien Eisenoxydul zu erhalten, besteht darin, daß man Eisendraht in einem Porzellanrohre erhitzt und dabei einen Strom von Wasserdampf, wie wir es bei dem betreffenden Versuche (§. 46) angegeben haben, durch das Porzellanrohr leitet. Die Oberfläche des Drahtes bedeckt sich mit einer Unzahl kleiner glänzender Kryställchen von Magneteisen. Daß diese Kryställchen regelmäßige Octaëder sind, ähnlich denen, in welchen der natürliche Magneteisenstein auftritt, erkennt man leicht mit Hülfe der Loupe.

Man kann dieses Oxyd auch im Hydratzustande erhalten. Es reicht zu diesem Zwecke hin, Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und zu der Lösung einen großen Ueberschuß von Ammoniak zuzusetzen; es bildet sich hierbei ein tief dunkelgrüner Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarz wird. Dieses Hydrat ist ebenso magnetisch, wie wasserfreies Oxydoxydul. Dieses magnetische Oxyd verhält sich nicht wie eigenthümliches Oxyd, sondern wie eine Verbindung von Eisenoxydul *und* Eisensesquioxyd. Man schreibt seine Formel: $FeO.Fe^2O^3$; sie ist der Formel ähnlich, welche wir dem rothen Manganoxyde zugetheilt haben, nämlich $MnO.Mn^2O^3$. Löst man dieses magnetische Oxyd in einer Säure auf, so besitzt die Lösung die Eigenschaf-

ten eines Gemenges von einem Eisenoxydul und einem Eisenoxydsalze. Setzt man zu der Flüssigkeit die Auflösung eines Alkalis tropfenweise hinzu, so schlägt sie zuerst Eisenoxyd, später Eisenoxydul nieder. Um die beiden Oxyde gemeinschaftlich niederzuschlagen, muß man umgekehrt verfahren und die Lösung des Eisensalzes in die alkalische Flüssigkeit gießen. Wir werden übrigens sehr bald mehrere Verbindungen kennen lernen, welche eine analoge chemische Formel und ganz dieselben Krystallformen besitzen. In diesen Verbindungen ist jedoch das Eisenoxyd durch Thonerde oder durch Chromoxyd ersetzt, während andererseits das Eisenoxydul häufig durch Magnesia, Manganoxydul oder durch Zinnoxyd vertreten wird.

§. 513. Eisensäure FeO^3. — Die dritte Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoff besitzt die Eigenschaften der Säuren; sie entspricht der Mangansäure und bildet sich unter denselben Umständen. Zu ihrer Darstellung trägt man in einen Eisentiegel ein Gemenge von Eisenfeile und salpetersaurem Kali ein. Die Masse wird mit Wasser behandelt, und man erhält eine Lösung von eisensaurem Kali, welche eine schön rothe, dem übermangansauren Kali ähnliche Farbe besitzt. Leitet man Chlor durch eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali, welche Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, so erhält man ebenfalls eisensaures Kali. Man muß von Zeit zu Zeit Stücke von kaustischem Kali in die Lösung bringen, damit sich in derselben fortwährend ein großer Ueberschuß von Alkali befinde. Da das eisensaure Kali in einer concentrirten Lösung von ätzendem Kali beinahe unlöslich ist, so scheidet es sich in Form eines schwarzen Pulvers aus, welches man von dem größten Theile seiner Mutterlauge befreien kann, wenn man es auf einer schwach erwärmten, nicht glasirten Porzellanplatte trocknet. Das eisensaure Kali ist noch weniger beständig, als das mangansaure Kali; man hat es bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten können. Seine Lösung kann nicht durch Papier filtrirt werden: sie zersetzt sich sehr schnell in Berührung von organischen Substanzen unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydulsalze.

§. 514. Die Eisenoxydulsalze haben eine hellgrüne Farbe, wenn sie in gewässertem Zustande auftreten, werden aber bei Verlust ihres Wassergehaltes beinahe farblos; auch ihre Lösungen sind hellgrün; ihr Geschmack ist zusammenziehend und metallisch.

Kali und Natron geben in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze einen weißen Niederschlag, welcher in Berührung mit der Luft jedoch sehr schnell grün wird. Bleibt dieser Niederschlag der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach ockrig und verwandelt sich dabei in Eisenoxyd. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Eisensalze von den Manganoxydulsalzen. Letztere geben zwar mit den Alkalien einen weißen Niederschlag, welcher an der Luft braun wird; allein er bräunt sich sofort, ohne erst grün zu werden.

Ammoniak erzeugt in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze ähnliche Erscheinungen, wie in den Lösungen der Manganoxydulsalze (§. 498). Ein Ueberschuß von Ammoniak löst den gebildeten Niederschlag von Eisenoxydul wieder auf; allein durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft trübt sich die Flüssigkeit sehr bald und es scheidet sich Eisenoxydhydrat aus.

Kohlensaure Alkalien erzeugen in gut abgekühlten Lösungen eines Eisenoxydulsalzes einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul; allein diese Verbindung ist sehr wenig beständig und verliert ihre Kohlensäure sehr bald.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt in Eisenoxydulsalzen, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit sauer ist, keinen Niederschlag; die Sulphhydrate der Schwefelalkalien geben schwarze Niederschläge.

Kaliumeisencyanür gibt einen weißen Niederschlag, der sich unter Absorption von Sauerstoff aus der Luft rasch blau färbt.

Kaliumeisencyanid gibt einen tief dunkelblauen Niederschlag.

Bernsteinsaures und benzoësaures Ammoniak geben in Eisenoxydulsalzen keine Niederschläge.

Phosphorsaures Kali gibt einen weißen Niederschlag, welcher an der Luft blau wird.

Arsenikfaures Kali gibt einen weißen Niederschlag, welcher an der Luft grün wird.

Gerbstoff bildet in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze keine Niederschläge; die Flüssigkeit färbt sich aber sehr schnell an der Luft.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

§. 515. Das wichtigste aller Eisenoxydulsalze ist das schwefelsaure Eisenoxydul; es wird in der Färberei unter dem Namen grüner Vitriol vielfach angewendet. In Laboratorien stellt man dieses Salz durch Auflösen von metallischem Eisen mittelst verdünnter Schwefelsäure dar; die Auflösung erfolgt unter Wasserstoffgasentwickelung. Dieselbe Methode befolgt man nicht selten im Großen, wo man sich dann alter Eisenabfälle bedient; gewöhnlich geschieht jedoch die Darstellung des Eisenvitriols aus natürlichem Schwefeleisen, sogenanntem Eisenkiese. Man befolgt verschiedene Methoden zur Zersetzung des letzteren. Der Schwefelkies ist sehr häufig in der Natur verbreitet; man kann ihn nicht zur Darstellung des Eisens benutzen, weil die Gewinnungskosten des Eisens aus diesem Material viel zu beträchtlich, und das Eisen dabei immer von schlechter Beschaffenheit sein würde; da nun aber diese Eisenkiese immer etwas Schwefelkupfer enthalten, so benutzt man sie mit mehr oder weniger Vortheil zur Gewinnung des letzteren Metalls. Der Eisenkies wird zu diesem Zwecke dem Röstprozeß unterworfen; der Schwefel und die Metalle oxydiren sich hierbei; ein großer Theil des Schwefels entweicht als schweflige Säure, während ein anderer Theil einer höheren Oxydation unterworfen ist und in Schwefelsäure übergeht, welche sich mit den Metalloxyden verbindet und mit denselben schwefelsaure Salze gibt, die man durch Auslaugen erhält.

An einigen Orten bedient man sich des Schwefelkieses zur Darstellung des Schwefels. Man glüht die Kiese in Retorten; ein Theil des Schwefels entweicht in Dampfgestalt und sublimirt, während in den Retorten eine magnetische Schwefelverbindung zurückbleibt, welche, da sie pulverförmig ist, sehr schnell Sauerstoff aus feuchter Luft anzieht und sich in ein schwefelsaures Salz verwandelt.

An andern Orten findet man schieferige Gebirgsmassen, welche mit einer Masse Schwefelkieskrystallen erfüllt sind. Diese Schiefermassen sind nicht selten an der Luft sehr leicht verwitterbar; sie ver-

lieren ihren Zusammenhang und zerfallen, so zu sagen, in kurzer Zeit in Staub. Das Schwefeleisen verwandelt sich auch hier in schwefelsaures Salz. Der Schiefer selbst wird mehr oder weniger angegriffen, und es bildet sich bei der Zersetzung desselben schwefelsaure Thonerde. Die gebildeten schwefelsauren Salze werden durch Wasser ausgelaugt.

Die vitriolischen Laugen werden in Bleipfannen abgedampft. Haben sie einen hinlänglichen Grad von Concentration erlangt, so läßt man sie in große Gefäße abfließen, in welchen sie, um sich zu klären, mehrere Stunden lang ruhig stehen bleiben, worauf man sie in große Krystallisationsgefäße bringt.

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Eisenoxydul ist nicht selten mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd bedeckt, wodurch seine Oberfläche eine ockerige, mehr oder weniger braune Farbe erhält. Man reinigt dieses Salz durch Wiederauflösen in Wasser und Kochenlassen der Flüssigkeit mit Eisenfeile, wodurch das schwefelsaure Eisenoxyd wieder in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgeführt wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Aequiv. Wasser. Läßt man die Flüssigkeit bei 80° krystallisiren, so scheidet sich dasselbe Salz mit 4 Aequiv. Wasser aus. Erhitzt man schwefelsaures Eisenoxydul, so verliert es leicht 1 Theil seines Wassers; allein es bedarf einer Temperatur von ungefähr 300°, um das Wasser daraus völlig zu verdrängen. Entwässertes schwefelsaures Eisenoxydul erscheint als weißes Pulver. Erhitzt man es noch mehr, so zersetzt es sich unter Ausscheidung von Schwefelsäure und schwefliger Säure, während Eisenoxyd (§. 154) als Rückstand verbleibt.

Kohlensaures Eisenoxydul.

§. 516. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich häufig krystallisirt in der Natur, und zwar wie der kohlensaure Kalk in Rhomboëdern. Man nennt dieses natürliche kohlensaure Eisenoxydul Seitens der Mineralogen *Eisenspath*, *Spatheisenstein*. Dasselbe ist ein sehr geschätztes Eisenerz. Erhitzt man kohlensaures Eisenoxydul in einer irdenen Retorte, so erhält man als Rückstand Eisenoxydoxydul, während ein Gemenge aus Kohlenoxydgas und Kohlensäure frei wird.

Das kohlensaure Eisenoxydul kann nicht durch doppelte Zersetzung dargestellt werden.

Eisenoxydsalze.

§. 517. Diese Salze werden durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Säure erhalten. Man erhält sie gleichfalls, wenn man Eisenoxydulsalze in Gegenwart von überschüssiger Säure höher oxydirt. So kann man z. B. schwefelsaures Eisenoxydul durch Erhitzen mit Salpetersäure in schwefelsaures Eisenoxyd verwandeln; es entwickelt sich gelbrother Dampf und die Substanz wird braun. Letztere Färbung rührt davon her, daß das Stickoxyd, welches sich hierbei bildet, sich in dem unzersetzten schwefelsauren Eisenoxydul auflöst und eine sehr intensiv gefärbte Flüssigkeit gibt (§. 135). Allein schwefelsaures Eisenoxydul $FeO.SO^3$ kann nicht anders in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd $Fe^2O^3.3SO^3$ umgewandelt werden, als durch Zusatz einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Man verwandelt die Lösungen der Eisenoxydulsalze auch dadurch in Oxydsalze, daß man in Gegenwart einer Säure in Ueberschuß ihre Lösungen mit Chlor behandelt.

Ebenso ist es umgekehrt leicht, ein Eisenoxydsalz in ein Oxydulsalz umzuwandeln. Es reicht hin, ersteres einer reducirenden Wirkung auszusetzen; die Lösung desselben z. B. mit Eisenfeile zu kochen, oder mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Im letzteren Falle scheidet sich Schwefel aus, wodurch die Flüssigkeit milchigt wird:

$$Fe^2O^3.3SO^3 + HS = 2(FeO\ SO^3) + SO^3.HO + S.$$

Das schwefelsaure Eisenoxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali so wie mit dem schwefelsauren Ammoniak Alaun. Diese Alaune haben eine dem gewöhnlichen Alaun analoge Zusammensetzung, welche durch die Formel: $Fe^2O^3.3SO^3 + KO.SO^3 + 24HO$ ausgedrückt wird. Sie krystallisiren in regelmäßigen Octaëdern, welche eine violette Färbung besitzen. Man erhält diese Eisenalaune dadurch, daß man schwefelsaures Kali oder Ammoniak in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bringt und die Flüssigkeit in niedriger Temperatur verdunstet. Diese Alaune werden leicht durch Wärme zersetzt.

§. 518. Die Eisenoxydsalze geben gelbe Lösungen, welche um so dunkler gefärbt sind, je mehr sie sich der Neutralität nähern.

Kali, Natron und Ammoniak erzeugen braune Niederschläge von Eisenoxydhydrat, welche durch überschüssiges Ammoniak nicht wieder gelöst werden.

Kohlensaure Alkalien erzeugen ebenfalls braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den Lösungen der Eisenoxydsalze weiße Niederschläge von fein zertheiltem Schwefel (§. 517). Die Sulphhydrate der Schwefelalkalien erzeugen in Eisenoxydlösungen braune Niederschläge.

Kaliumeisencyanür gibt einen schlönen blauen Niederschlag.

Kaliumeisencyanid erzeugt in den Lösungen der Eisenoxydsalze keine Niederschläge.

Durch die letzten beiden Reactionen können die Oxydulsalze von den Oxydsalzen sehr leicht und sicher unterschieden werden.

Die Eisenoxydsalze können nur selten im neutralen Zustande bestehen; ihre Lösungen enthalten immer einen Ueberschuß von Säure. Behandelt man ein neutrales Oxydsalz mit Wasser, so zersetzt es sich in ein sehr basisches Salz, welches sich niederschlägt und in ein saures Salz, welches aufgelöst bleibt.

Verbindung des Eisens mit dem Schwefel.

§. 519. Man kennt verschiedene Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel:

Eisensulphuret FeS. — Man erhält Einfach-Schwefeleisen oder Eisensulphuret durch directe Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen. Es wird zu diesem Zweck ein Eisenstab vor dem Gebläsefeuer weißglühend gemacht und alsdann in geschmolzenen Schwefel getaucht. Die Vereinigung erfolgt unter bedeutender Erhitzung, der Stab wird zerfressen und das geschmolzene Schwefeleisen sinkt auf den Boden des Tiegels nieder. Einfacher jedoch stellt man dieses Product dadurch dar, daß man in einen Schmelztiegel ein Gemenge aus Eisenfeile und Schwefel erhitzt. Das Einfach-Schwefeleisen vereinigt sich sehr leicht mit überschüssigem Eisen und bildet so Untersulphurete, welchen man bei verschiedenen Hüttenprozessen begegnet.

Man erhält Einfach-Schwefeleisen als Hydrat, wenn man ein Eisenoxydulsalz mit den Sulphhydraten der Schwefelalkalien niederschlägt. Dieses Hydrat erscheint in Gestalt eines schwarzen Pulvers.

Schwefel und Eisen verbinden sich bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man vermengt zu diesem Zweck Eisenfeile und Schwefelblumen in einer Porzellanschale und befeuchtet das Gemenge mit ein wenig Wasser. Bald erhöht sich die Temperatur, die Farbe des Teiges wird dunkler und nach Verlauf von wenigen Stunden sind die beiden Substanzen eine Verbindung eingegangen. Man stellt sich bisweilen auf diese Weise Schwefeleisen dar, um sich desselben zur Bereitung von Schwefelwasserstoffgas zu bedienen. Nimmt man größere Mengen beider Substanzen, so wird bisweilen die Einwirkung äußerst lebhaft und dadurch die Masse aus dem Gefäß geschleudert; man muß also hierbei immer vorsichtig zu Werke gehen. Die alten Chemiker glaubten, daß die Vulkane ihre Entstehung analogen chemischen Prozessen zu verdanken haben; daher rührt der Name Lemery's künstlicher Vulkan, welchen man diesem Gemenge gegeben hat.

§. **520**. Doppelt-Schwefeleisen FeS^2. — Das Doppelt-Schwefeleisen oder Eisenbisulphuret FeS^2, welches keinem bekannten Eisenoxyde entspricht, findet sich sehr häufig in der Natur. Es erscheint in Gestalt cubischer Krystalle von lebhaftem halbmetallischem Glanze und messinggelber Farbe. Die Mineralogen bezeichnen dasselbe mit dem Namen, gemeiner Schwefelkies oder schlechtweg Schwefelkies. Er ist meist so hart, daß er am Stahle Feuer gibt. Man kann in den Laboratorien ein Product von derselben Zusammensetzung erhalten, wenn man Einfach-Schwefeleisen in möglichst fein zertheiltem Zustande mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel so lange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel sich verflüchtigt hat; so dargestellt erscheint das Eisenbisulphuret als gelbes Pulver. Seine Dichtigkeit ist 4,98. Das Eisenbisulphuret wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, während das Monosulphuret unter gleichen Umständen Schwefelwasserstoff in Menge entwickelt. Setzt man Schwefelkies dem Einfluß der Wärme aus, so verliert er 1 Theil seines Schwefels, welcher abdestillirt und es bleibt eine Verbindung

zurück, welche aus 100 Theilen Eisen und 68 Theilen Schwefel bestehend, als eine eigenthümliche Schwefelungsstufe angesehen werden muß.

§. 521. Magnetkies. — Man findet in der Natur eine Verbindung des Eisens mit dem Schwefel von krystallinischer Structur und bronzegelber Farbe, welche weniger Schwefel als das Bisulphuret oder der gewöhnliche Schwefelkies enthält. Die Mineralogen bezeichnen diese Verbindung mit dem Namen Magnetkies, weil ihr Pulver von dem Magnet angezogen wird. Ihre Verbindung entspricht im Allgemeinen: $Fe7S^3 = 5FeS + Fe^2S^3$.

Verbindung des Eisens mit dem Chlor.

§. 522. Man kennt zwei Verbindungen des Eisens mit dem Chlor; sie entsprechen dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd.

§. 523. Eisenchlorür FeCl. — Man erhält diese Verbindung, wenn man Eisenfeile mit Chlor behandelt, daß letzteres nicht im Ueberschuß vorhanden ist, weil außerdem sich Eisenchlorid bilden würde. Man ist sicherer, Eisenchlorür rein zu erhalten, wenn man Eisen in einem Strom von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Das Eisenchlorür bildet eine geschmolzene Masse von brauner Farbe, welche beim Erkalten krystallisirt. Man erhält Eisenchlorür in wäßriger Lösung, wenn man Eisenfeilspäne mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt; diese Flüssigkeit gibt beim Abdampfen grüne Krystalle, welche nach der Formel $FeCl + 6HO$ zusammengesetzt sind.

§. 524. Eisenchlorid Fe^2Cl^3. — Das Eisenchlorid oder Eisensesquichlorür kann man leicht dadurch darstellen, daß man metallisches Eisen in einem Strom von Chlorgas erhitzt und das dabei entstehende Product mitten in diesem Gasstrome sich verflüchtigt. Man erhält hierbei sehr schöne braune ins tief dunkelgrüne schillernde Krystallblättchen. Das Eisenchlorid löst sich im Wasser und gibt eine gelbe Lösung. Man erhält unmittelbar eine Lösung von Eisenchlorid, wenn man Eisen mit Königswasser behandelt. Das Eisenchlorid löst sich in Alkohol und Aether auf. Setzt man diese Lösungen dem directen Sonnenlichte aus, so entfärben sie sich unter Ausscheidung von Eisenchlorür.

Das Eisenchlorid wird in der Rothglühhitze durch Wasser zersetzt; es scheidet sich Chlorwasserstoffsäure gasförmig aus, während sich an den Wandungen der Röhre, in welcher der Versuch vorgenommen wurde, kleine spiegelnde Kryställchen von Eisenoxyd ausscheiden, welche dem Eisenglimmer, wie er sich in den Spaltungen und Rissen der Lavaströme sublimirt hat, äußerst ähnlich erscheinen. Man glaubt sich zu der Annahme berechtigt, daß das natürliche Mineral durch einen ähnlichen chemischen Vorgang entstanden sei.

Verbindung des Eisens mit dem Cyan.

§. 525. Das Eisen bildet mit dem Cyan mehrere Verbindungen, welche ganz besonders ihrer Doppelverbindungen wegen wichtig sind. Gießt man eine Auflösung von Cyankalium in eine Eisenoxydullösung, so erhält man einen weißen Niederschlag von Eisencyanür; allein dieser Niederschlag hält einen Theil des Cyankaliums, welches die Veranlassung zu seiner Bildung war, äußerst hartnäckig zurück. Man erhält das Eisencyanür viel reiner, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt; es bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher jedoch sehr bald an der Luft blau wird.

Das Eisencyanür verbindet sich mit einer großen Zahl anderer Metallcyanüre und erzeugt mit denselben Doppelcyanüre, welche ihrer ausgedehnten Anwendung in den Künsten und Gewerben und der häufigen Benutzung wegen als chemische Reagenzien in den Laboratorien sehr große Wichtigkeit erlangt haben. In diesen Verbindungen hat das Eisen seine eigenthümlichen charakteristischen Eigenschaften verloren, denn es wird nicht mehr durch die chemischen Reagenzien niedergeschlagen, welche dasselbe aus seiner Salzlösung oder aus den Lösungen seiner Chlorverbindungen gewöhnlich niedergeschlagen. Die charakteristischen Eigenschaften der einfachen Cyanüre erscheinen in den Doppelcyanüren gleichfalls modificirt und dies hat zu der Ansicht geführt, daß man diese Verbindungen nicht als eigentliche Doppelcyanüre zu betrachten habe, sondern als Verbindungen eines Metalls mit einem zusammengesetzten negativen Körper, welchen man Ferrocyan $FeCy^3$ genannt hat.

Kaliumeisencyanür FeCy + 2KCy.

§. 526a. Die wichtigste dieser Verbindungen ist die Doppelverbindung des Cyans mit dem Eisen und dem Kalium, welche den Namen Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür oder den vulgären Namen Blutlaugensalz, blausaures Kali führt. Dieses Salz kommt in Gestalt sehr schön gelber Krystalle im Handel vor. Seine chemische Formel ist:

$$FeCy + 2KCy + 3HO.$$

Es enthält 12,8 Procent Wasser, welche es leicht in schwacher Temperaturerhöhung verliert. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser 25 Theile dieses Salzes auf, während 50 Theile von siedendem Wasser aufgelöst werden. Dieses Doppelcyanür besitzt eine große Beständigkeit: es wird weder durch Alkalien noch selbst durch die Sulphhydrate der Alkalien zersetzt. Läßt man eine höhere Temperatur auf dasselbe einwirken, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickgas. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man eine Auflösung von Cyankalium und eine schwarze unlösliche Masse, welche ein wirkliches Kohleneisen FeC^2 ist.

Man stellt dieses Salz im Großen dadurch dar, daß man Thierkohle mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt. Die Thierkohle muß zu diesem Zweck besonders dargestellt werden und zwar aus animalischen Substanzen, welche wenig phosphorsaure Salze enthalten. Man erhält diese Thierkohle am besten durch Verkohlen von Horn, trocknem Fleische, Hautabschnitzeln aus Gerbereien und hauptsächlich aus alten Schuhsohlen. Diese Substanzen hinterlassen einen sehr stickstoffreichen kohligen Rückstand, welchen man nachher ungefähr mit seiner gleichen Gewichtsmasse kohlensaurem Kali in großen gußeisernen Schalen erhitzt, welche von der rußenden Flamme eines Reverberirofens umspielt werden. Man schmilzt zuerst das kohlensaure Kali allein und trägt nachher in dasselbe die Thierkohle allmälig ein. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt unter lebhaftem Aufschäumen der Masse, man rührt dieselbe unausgesetzt mit eisernen Krücken um. Es bildet sich Cyankalium und Eisencyanür; das Eisen rührt von den Wandungen der Schmelzgefäße und den eisernen Krücken her.

Ist die Einwirkung beendet, so nimmt man die Masse heraus und laugt sie mit siedendem Wasser möglichst gut aus. Die Lauge wird heiß filtrirt und bis zur Krystallisation abgedampft. Die Mutterlaugen werden von Neuem concentrirt und geben beim Erkalten eine neue Quantität Krystalle. Man reinigt diese Krystalle durch Wiederauflösen in siedendem Wasser und läßt die erhaltene Lösung abkühlen.

Seit einigen Jahren ist es geglückt, bei Anwesenheit von kohlensaurem Kali den Kohlenstoff direct mit dem Stickstoff zu verbinden und auf diese Weise Cyankalium darzustellen; man bedient sich jetzt dieser Methode, um Kaliumeisencyanür im Großen darzustellen.

Gießt man Kaliumeisencyanürlösung in die Lösungen verschiedener Metalle, so erhält man Niederschläge, welche nicht selten ihrer schönen Farbe wegen merkwürdig sind und als charakteristische Unterscheidungsmerkmale der Metalle dienen. Bei diesen Doppelzersetzungen wird nur das Cyankalium zersetzt; es bildet sich eine Cyanverbindung des Metalles, welches von dem Reagenz in der Flüssigkeit angetroffen wurde, und dieses neue Cyanmetall vereinigt sich mit dem Eisencyanür. Gießt man Kaliumeisencyanür $FeCy + 2KCy$ in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd $CuO.SO^3$, so erhält man einen Niederschlag von einer eigenthümlich rothbraunen Farbe, welcher nach der Formel $FeCy + 2CuCy$ zusammengesetzt ist. Auf ähnliche Weise erzeugt Kaliumeisencyanür in einer Auflösung von schwefelsaurem Zink $ZnO.SO^3$ einen weißen Niederschlag von der Formel $FeCy + 2ZnCy$. Man erhält also eine Reihe von Verbindungen, deren Zusammensetzung durch ähnliche Formeln ausgedrückt wird und welche immer Eisencyanür enthalten.

Der Niederschlag, welchen man in der Lösung eines Bleisalzes erhält, ist nach der Formel $FeCy + 2PbCy$ zusammengesetzt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich unlösliches Bleisulphuret und eine saure Flüssigkeit, aus welcher man weiße Krystalle erhält, wenn man sie bei Abschluß der atmospärischen Luft über einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Schale abdunstet. Diese Krystalle sind eine wahre Wasserstoffsäure $FeCy + 2HCy$, welcher man den Namen Eisenblausäure

oder Ferrocyanwasserstoffsäure beigelegt hat. Die Lösung dieser Säure ist geruchlos und hat keine einzige Eigenschaft der Cyanwasserstoffsäure, Blausäure. Man kann also die Doppelcyanüre als eisenblausaure Salze ansehen.

Kaliumeisencyanür erzeugt in Eisenoxydulsalzen einen weißen Niederschlag, welcher größtentheils aus Eisencyanür zusammengesetzt ist; doch hält derselbe immer eine gewisse Menge Cyankalium zurück. Dieser Niederschlag verändert sich an der Luft sehr schnell.

In Eisenoxydsalzen gibt Kaliumeisencyanür einen blauen Niederschlag, welcher den Namen Berliner Blau führt und in der Oelmalerei so wie in der Zeugfärberei als Farbmaterial geschätzt ist. Zwischen Berliner Blau und Chlor findet folgender Vorgang statt:

$$2Fe^2Cl^3 + 3(FeCy + 2KCy) = 6KCl + (3FeCy + 2Fe^2Cy^3)$$

Das Berliner Blau ist nach der Formel $3FeCy + 2Fe^2Cy^3$ zusammengesetzt.

§. **526b.** Leitet man einen Strom von Chlorgas in eine Auflösung von Kaliumeisencyanür während die Flüssigkeit siedet, so bildet sich ein grüner Niederschlag. Dieser Niederschlag verliert beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure eine gewisse Menge beigemengtes Eisenoxyd und der Rückstand hat zur Formel $FeCy + Fe^2Cy^3 + 4HO$. Es ist also eine Verbindung, welche, wenn man ihren Wassergehalt nicht berücksichtigt, dem Eisenoxydoxydul analog zusammengesetzt ist.

§. **527.** Unterbricht man den Strom des Chlorgases in demselben Augenblicke, wo in den Eisenoxydsalzen kein blauer Niederschlag mehr erfolgt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich beim Abdampfen schöne rothe Krystalle abscheiden. Es ist wichtig, das Chlor nur entsprechend lange einzuleiten und die Flüssigkeit beständig umzurühren. Man prüft von Zeit zu Zeit die Lösung mit einem Eisenoxydsalze und unterbricht den Chlorstrom, sobald sich kein Niederschlag mehr bildet, augenblicklich. Ebenso ist es gut, die Flüssigkeit im Maße, als sie sauer wird, immer wieder mit etwas Kali zu neutralisiren. Dieses rothe Salz, welchem man den Namen Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium gegeben hat und welches sehr häufig auch rothes Blutlaugensalz, rothes blausaures Kali

genannt wird, ist nach der Formel $3KCy + Fe^2Cy^3$ zusammengesetzt. Es enthält kein Krystallwasser. Der Vorgang, welchem es seine Entstehung verdankt, wird durch folgende Formel erklärt:

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (3KCy + Fe^2Cy^3 + KCl).$$

Dieses rothe Kaliumeisencyanid ist viel weniger löslich, als jenes gelbe Kaliumeisencyanür; 38 Theile kaltes Wasser lösen nur 1 Theil des rothen Salzes auf. Eisenoxydulsalze erzeugen in Kaliumeisencyanid einen schönen blauen Niederschlag, welcher nach der Formel $3FeCy + Fe^2Cy^3$ zusammengesetzt ist. Man hat folgenden Vorgang:

$$(3KCy + Fe^2Cy^3) + 3FeO.SO^3) = 3(KO.SO^3) + (3FeCy + Fe^2Cy^3).$$

Das Kaliumeisencyanid gibt mit Bleisalzen folgenden Niederschlag: $3PbCy + Fe^2Cy^3$; behandelt man denselben mit Schwefelsäure, so erhält man unlösliches schwefelsaures Bleioxyd und eine rothe Flüssigkeit, Ferridcyanwasserstoffsäure $3HCy + Fe^2Cy^3$, welche durch Verdampfen in gelbbraunen Krystallen erhalten werden kann.

Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff.

§. 528a. Das Eisen verbindet sich mit dem Kohlenstoff, wenn es mit demselben in sehr hohen Temperaturen in Berührung kommt. Wir haben gesehen (§. 526ª), daß man durch Zersetzung von Kaliumeisencyanür mittelst Hitze ein Kohleneisen FeC^2 erhält. Durch directe Vereinigung des Eisens mit dem Kohlenstoff erhält man niemals eine so kohlenstoffreiche Verbindung. Das kohlenstoffreichste Product enthält jedoch nie mehr Kohlenstoff, als etwa 5 Procent; seine Zusammensetzung nähert sich der Formel Fe^4C. Diese Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Eisen bezeichnet man mit dem Namen Roheisen oder Gußeisen. Man unterscheidet weißes und graues Roheisen.

Erhitzt man Eisen in unsern Hohöfen in Berührung mit Kohle, so erhält man Gußeisen. Läßt man dieses Gußeisen nach dem Ablassen aus dem Ofen sehr schnell erkalten, so bildet es eine harte und brüchige Metallmasse, deren Farbe um vieles weißer ist, als die des weichen, des sogenannten Stabeisens. Es ist dies weißes Roheisen. Läßt man das Gußeisen jedoch langsam erkalten, so scheidet sich der Kohlenstoff, welcher mit dem Eisen verbunden war, krystallinisch aus

und bildet eine Unzahl äußerst kleiner schwarzer graphitähnlicher Krystallflitterchen, welche der Masse ein dunkelgraues Ansehen ertheilen. Diese kleinen Flitterchen von Kohlenstoff sind in der ganzen Masse des Eisens vertheilt, welches zum großen Theil keinen Kohlenstoff chemisch gebunden mehr enthält. Man hat alsdann graues oder weiches Gußeisen, welches eine gewisse Geschmeidigkeit zeigt und sich feilen läßt.

Alle Arten Gußeisen geben nicht mit gleicher Leichtigkeit ihren chemisch gebundenen Kohlenstoff ab; enthält das Gußeisen etwas Phosphor oder Schwefel, so bleibt es, selbst nach sehr langsamem Abkühlen, im Zustande des weißen Gußeisens. Einige Gußeisensorten, welche etwas Mangan chemisch gebunden enthalten, besitzen gleichfalls die Eigenschaft, ihren Kohlenstoff sehr fest zurückzuhalten, und zeigen nach ihrem Abkühlen krystallinischen Bruch mit blumigblättrigem Ansehen. Diese Varietäten bezeichnet man mit dem Namen blättriges Roheisen und erhält sie besonders aus manganhaltigen Spatheisensteinen (§. 165).

Behandelt man weißes Gußeisen mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung auf, allein es erzeugt sich sogleich ein flüchtiges Oel von widrigem Geruche, welches seine Entstehung der Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Kohlenstoff im statu nascenti verdankt. Löst man dagegen graues Roheisen auf, so bildet sich zwar auch noch eine gewisse Menge von diesem Oele durch Vereinigung des Wasserstoffgases mit demjenigen Theile Kohlenstoff, welcher mit dem Eisen in Verbindung war, allein der freie Kohlenstoff bleibt, ohne sich aufzulösen, in Gestalt krystallinischer Flitter zurück.

Das Gußeisen erscheint unter Umständen in einem zwischen dem grauen und dem weißen Gußeisen mitteninne liegenden Zustande. Die Ausscheidung von Graphit hat nicht durch die ganze Masse hindurch, sondern blos an einzelnen Stellen stattgefunden und das Gußeisen besitzt alsdann das Ansehen von weißem Gußeißen, dessen Farbe mehr oder weniger an grau geflecktes Gußeisen erinnert. Diese Varietät nennt man geflecktes oder auch halbirtes Roheisen.

§. 528[b]. Das Eisen bildet mit ungefähr 1 Procent Kohlenstoff den Stahl. Man stellt gewöhnlich den Stahl dadurch dar, daß man mehrere Tage lang Eisenstäbe in Kohlenstaub gelagert stark erhitzt. Das so erhaltene Product führt den Namen Cementstahl und ist in seiner Masse nicht gleichartig: die äußeren Schichten enthalten mehr Kohlenstoff als die inneren. Um den Stahl homogen zu erhalten, vereinigt man mehrere Stäbe mit einander und erhitzt sie zum Weißglühen, worauf ein solches Bündel von Stäben unter einem Walzwerke oder unter dem Hammer zu einem einzigen Barren vereinigt wird. Diese Operation, welche mehrmals wiederholt werden muß, bezeichnet man mit dem Ausdrucke Stahlgerben oder gewöhnlich Raffiniren. Häufig schmilzt man auch den Cementstahl im Schmelztiegel und erhält dadurch geschmolzenen Stahl, welcher um vieles gleichartiger ist, als der Gerbstahl.

Der Stahl läßt sich ebenso wie das Eisen arbeiten, nur, daß er die Eigenschaft besitzt, eine bedeutend größere Härte und eine größere Elasticität durch das sogenannte Härten zu erlangen; eine Operation, welche darin besteht, daß man den Stahl, nachdem man ihn mehr oder weniger erhitzt hat, durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abkühlt. Der gehärtete Stahl erhält seine ursprüngliche Geschmeidigkeit durch Ausglühen d. i. dadurch wieder, daß man ihn nach dem Erhitzen langsam abkühlen läßt.

Verbindung des Eisens mit dem Silicium.

§. 529[a]. Man erhält eine Verbindung des Eisens mit dem Silicium, wenn man in einem Kohlentiegel ein Gemenge von Eisenfeile, Kieselsäure und Kohle stark vor dem Gebläsefeuer erhitzt. Es bildet sich eine gut geschmolzene Masse, welche einige Geschmeidigkeit besitzt. Das Eisen kann sich unter diesen Umständen mit 9 oder 10 Procent Silicium verbinden. Das Gußeisen, namentlich dasjenige, welches man bei sehr hoher Temperatur in den mit Coaks geheitzten Hohöfen erhält, enthält gewöhnlich 1 oder 2 Procent Silicium.

Eisenhüttenprozeß.

§. 529[b]. Die einzigen Eisenerze sind die Oxyde und das kohlensaure Eisenoxydul. Wir haben gesehen (§. 502), daß die Eisenoxyde sich sehr leicht reduciren, wenn man sie in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt. Ihre Reduction findet unter denselben Umständen auch durch Kohlenoxydgas statt. Man kann daraus abnehmen, daß die Reduction der Eisenoxyde in den Eisenerzen nicht eben mit großen Schwierigkeiten verbunden sein kann. Allein das reducirte Eisen findet sich innig gemengt mit der Gangmasse und die kleinen Theilchen desselben können sich nicht zu einem einzigen sogenannten Metallkönig vereinigen. Im Falle die Gangmasse sehr leicht schmelzbar ist, reicht es hin, die Erze einer Temperatur auszusetzen, bei welcher erstere flüssig wird. Wenn man dann diesen Metallschwamm stark unter dem Hammer behandelte, so würden sich die Eisentheilchen vereinigen und die Gangart würde als flüssige Schlacke ausgepreßt werden. Ist aber die Gangart sehr schwer schmelzbar, so wird sie nur erst in der Temperatur in Fluß kommen, in welcher das Eisen in Berührung mit Kohle sich in Gußeisen verwandelt, und man erhält alsdann kein Stabeisen mehr, sondern Gußeisen.

Die gewöhnliche Gangart der Eisenerze besteht aus Thon oder Quarz, d. h. aus zwei beinahe unschmelzbaren Substanzen. Es gibt zwei Methoden, dieselben in Fluß zu bringen. Wenn man sehr reiche Erze anwendet und sogleich Stabeisen zu erhalten wünscht, so erhitzt man das Erz in Berührung mit Kohle; die Gangmasse vereinigt sich alsdann mit einem Theile des Eisenoxydes, welcher der Reduction entgangen ist, es bildet sich ein sehr leicht schmelzbares Doppelsilicat aus Thonerde und Eisenoxydul. Es ist folglich nicht nöthig, die Beschickung einer sehr hohen Temperatur auszusetzen; das Eisen kommt hierbei nicht in Fluß und es reicht hin, den Metallschwamm stark zu hämmern, um ihn zu verdichten und die Schlacke auszupressen. Allein man verliert hierbei nothwendiger Weise einen um so größern Theil Eisenoxyd, je mehr die Erze Gangmasse enthalten. Diese Methode ist nur bei reichen Erzen anwendbar und z. B. in den Pyrenäen unter dem Namen catalonische Methode gänge und gebe.

Will man dagegen die Eisenerze vollständig extrahiren, so muß man das Thonerdesilicat leicht schmelzbar machen, indem man ihm eine andere Base als Eisenoxyd gibt. Die einzige Base, welche zu diesem Zweck mit Vortheil angewendet werden kann, ist der Kalk. Da aber ein Silicat von Thonerde und Kalk noch weniger schmelzbar ist, als ein Silicat aus Thonerde und Eisen, so muß man in letzterem Falle eine viel höhere Temperatur anwenden; das Eisen schmilzt, während zugleich das Doppelsilicat oder die Schlacke in Fluß kommt. Die Operation wird alsdann in großen Schachtöfen ausgeführt, welche unter dem Namen Hohöfen bekannt sind und eine Höhe von 10—15 Meter, so wie in ihrer größten Breite einen Durchmesser von 3—5 Meter besitzen. Diese Hohöfen stehen unausgesetzt oft mehrere Jahre hindurch im Feuer und werden durch kräftige Gebläse mit atmosphärischer Luft gespeist. Das Brennmaterial besteht aus Holzkohle oder aus Coaks; man beschickt sie mit abwechselnden Lagen von Brennmaterial und von Eisenerzen. Das geschmolzene Eisen und die Schlacke fließen in einen aus unschmelzbaren Steinen bestehenden Raum, welcher sich im untern Theile des Hohofens befindet und den Namen Sumpf oder Eisenkasten führt. Die Schlacke schwimmt, da sie leichter ist, auf der Oberfläche und fließt in einemfort aus einer Oeffnung, welche man am obern Theile des Eisenkastens stets offen erhält. Das geschmolzene Eisen aber sticht man alle 12 oder 24 Stunden, wenn der Eisenkasten gefüllt ist, ab; man läßt es in Rinnen fließen, welche man aus Sand gemacht hat und welche das erstarrte Eisen in Form prismatischer Blöcke erscheinen lassen, welche den Namen Gänse führen. Häufig läßt man das Eisen direct in die Formen verschiedener Gegenstände des Haushaltes und der Industrie einfließen.

Will man Schmiedeeisen darstellen, so muß man dem Roheisen Kohlenstoff entziehen, welchen es während der Behandlung im Hohofen aufgenommen hat. Diese Operation, welche man mit dem Namen „Frischen des Roheisens“ bezeichnet, geschieht auf verschiedene Weise, besteht aber in der Hauptsache darin, daß man das Gußeisen in Berührung mit Luft so lange erhitzt, bis es einen mehr oder wenigerzähflüssigen Zustand erlangt hat. Ein Theil des Eisens

oxydirt sich; das Oxyd wirkt auf den Kohlenstoff und das Silicium ein: es bildet sich Kohlenoxyd, welches gasförmig frei wird, und Kieselsäure, welche in Verbindung mit dem Eisenoxyd Schlacke bildet. In dem Maße, als sich das Eisen reinigt, wird die Schmelzbarkeit geringer. Der Eisenhüttenmann beurtheilt nach gewissen empirischen Kennzeichen den Augenblick, wo eine hinlängliche Reinigung stattgefunden hat; er nimmt die glühende teigige Luppe aus dem Ofen und läßt den Hammer oder das cannelirte Walzwerk in der Weise auf sie einwirken, daß sie die Gestalt von Stäben annimmt, in welcher man das gefrischte Eisen im Handel findet.

III. Chrom.

Aequivalent = 328,0.

§. 530. Das Chrom*) erhält man in Verbindung mit einer geringen Menge Kohlenstoff, wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd (Chromsesquioxyd) mit 15 bis 20 Procent Kohle vor dem Gebläsefeuer in einem Kohlentiegel erhitzt. Das kohlenhaltige Metall bleibt in Gestalt eines festen porösen Klumpens zurück, denn dasselbe kommt in dieser Temperatur noch nicht in Fluß. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 6,0. Dasselbe oxydirt sich in trockener Luft und bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man es jedoch zum dunklen Rothglühen, so vereinigt es sich leicht mit dem Sauerstoff; in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Man erhält reines metallisches Chrom in Form eines dunkelgrauen Pulvers, wenn man das violette Chromchlorid mittelst Kalium zersetzt. Das pulverförmige Metall ist sehr leicht oxydirbar. Erhitzt man es in Berührung mit der Luft, so entzündet es sich schon vor dem dunklen Rothglühen und verwandelt sich dabei in grünes Chromoxyd.

---

*) Das Chrom wurde im Jahre 1797 durch Vauquelin entdeckt.

Verbindung des Chroms mit dem Sauerstoff.

§. 531. Das Chrom bildet eine große Zahl von Verbindungen mit dem Sauerstoff:

1) Chromoxydul CrO, isomorph mit dem Eisenoxydul FeO;
2) Chromoxyd (Sesquioxyd) Cr^2O^3, isomorph mit der Thonerde und dem Eisenoxyd Fe^2O^3;
3) Chromoxydoxydul Cr^3O^4, welches zwischen beiden erstern Oxydstufen mitteninne stehend, dem Magneteisen $FeO.Fe^2O^3$ entspricht; so daß diesem analog seine Formel $CrO.Cr^2O^3$ geschrieben werden muß;
4) Chromsäure CrO^3, welche der Eisensäure FeO^3 und der Mangansäure MnO^3 entspricht;
5) Chromsuperoxyd Cr^2 welches aber, als eine Verbindung von Chromsäure und Chromoxydul angesehen werden muß; seine Formel ist demnach $CrO.SrO^3$;
6) Ueberchromsäure Cr^2O^7, entsprechend der Uebermangansäure Mn^2O^7.

Chromoxydul CrO.

§. 532. Das Chromoxydul erhält man leicht, wenn man kaustisches Kali in die blaue Lösung von Chromchlorür gießt; man erhält dadurch einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher aus Chromoxydulhydrat besteht. Allein dieser Körper hat eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß er das Wasser, sobald er freigeworden ist, augenblicklich zersetzt; unter Entwickelung von Wasserstoffgas verwandelt sich das Oxydulhydrat in ein braunes Pulver, welches das Hydrat des Oxydoxyduls Cr^3O^4 ist; letzteres Oxydoxydul entspricht, wie bereits bemerkt wurde, dem Magneteisen und seine Formel muß demnach $CrO.Cr^2O^3$ geschrieben werden. Diese Umwandlung erfolgt in der Temperatur des kochenden Wassers in sehr kurzer Zeit. Erhitzt man Chromoxydoxydulhydrat in einer verschlossenen Glasröhre, so verwandelt es sich unter Wasserstoffgasentwickelung in grünes Chromoxyd Cr^2O^3.

Chromoxyd Cr^2O^3.

(Sesquioxyd.)

§. 533. Das Chromoxyd Cr^2O^3 kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden:

1) Durch Erhitzung von chromsaurem Quecksilberoxydul $Hg^2O.CrO^3$. Es entwickelt sich hierbei Sauerstoff, Quecksilber destillirt über und Chromoxyd bleibt in Form eines tiefdunkelgrünen Pulvers zurück:

$$2(Hg2O.CrO^3) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O$$

2) Man erhitzt in einem Tiegel ein Gemenge aus:

1 Th. saurem chromsaurem Kali,
1½ Th. Salmiak,
1 Th. kohlensaurem Kali.

Es bildet sich Chlorkalium und Chromoxyd; der Sauerstoff, welcher bei Zersetzung der Kohlensäure frei wurde, vereinigt sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser:

$$KO.2CrO^3 + K.CO^2 + 2(NH^3.HCl) = 2KCl + Cr^2O^3 + 5HO + N + NH^3.CO^2.$$

Behandelt man die Masse mit Wasser, so löst sich das gebildete Chlorkalium auf, während das Chromoxyd in reinem Zustande zurückbleibt.

3) Man glüht zweifach-chromsaures Kali in einem Kohlentiegel; es bildet sich kohlensaures Kali, welches man mit Wasser auszieht und Chromoxyd:

$$2(KO.2CrO^3) + 3C = 2(KO.CO^2) + CO^2 + 2Cr^2O^3.$$

4) Man erhitzt saures chromsaures Kali bei Rothglühhitze in einem Strom von Chlorgas; es bildet sich Chlorkalium, während die Chromsäure in Sauerstoff und Chromoxyd zerfällt:

$$2(KO.CrO^3) + 2Cl = 2KCl + Cr^2O^3 + 5O.$$

Das auf diese Weise dargestellte Chromoxyd erscheint in Gestalt kleiner grüngefärbter Krystallamellen.

5) Wenn man jene flüchtige rothe Verbindung, welche wir weiter unten unter dem Namen Chlorochromsäure beschreiben werden und die nach der Formel CrO^2Cl zusammengesetzt ist, durch eine erhitzte Glasröhre leitet, so erhält man das Chromoxyd in Gestalt klei-

ner rhomboëdrischer Krystalle, welche mit der krystallisirten natürlichen Thonerde, dem Corund isomorph sind. Der Vorgang wird aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$2CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2Cl + O.$$

Die Krystalle, welche sich an den Wandungen der Röhre absetzen, entwickeln sich nicht selten bis zu der Größe von 1 bis 2 Millimeter. Sie sind sehr glänzend und so tief dunkelgrün gefärbt, daß sie beinahe schwarz erscheinen. Sie sind beinahe eben so hart wie der Corund und ritzen leicht Glas. Ihre Dichtigkeit ist 5,21.

Das Chromoxyd ist durch die Wärme unzersetzbar. Selbst in der höchsten Hitze unserer Oefen, wie sie uns in den Laboratorien zu Gebote steht, ist das Wasserstoffgas nicht im Stande, Chromoxyd zu zersetzen. Durch Kohle wird dasselbe vor dem Gebläsefeuer zersetzt, allein nur dann, wenn dieselbe innig mit dem Oxyde gemengt ist.

Glasflüsse werden durch Chromoxyd grün gefärbt und man bedient sich desselben in der Porzellanmalerei zur Erzeugung genannter Farbe.

Ist es stark geglüht, so wird es selbst von concentrirten Säuren nur schwierig angegriffen. Um Salze dieses Oxyds zu erhalten, muß man sein Hydrat in den Säuren auflösen.

Man erhält Chromoxydhydrat durch Fällen einer Lösung von Chromchlorid mittelst Ammoniak. Es fällt sich in Gestalt eines graublauen gelatinösen Niederschlags, welchen man in kochendem Wasser auswaschen muß. Man erhält das zu diesem Zweck dienende Chromchlorid, wenn man saures chromsaures Kali in Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure durch schweflige Säure zersetzt. Man leitet nämlich einen Strom gasförmiger Schwefelsäure durch eine warme und concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist. Die Flüssigkeit verändert bald ihre Farbe; sie wird zuerst braun und nimmt zuletzt eine schöne smaragdgrüne Färbung an. Die Einwirkung ist als beendet anzusehen, wenn die Flüssigkeit, nachdem sie mehrere Stunden in einer gut verschlossenen Flasche sich selbst überlassen gewesen ist, noch einen starken Geruch nach schwefliger Säure zeigt.

§. 534. Das Chromoxyd kann sich mit starken Basen verbin-

den. Man findet in der Natur eine solche Verbindung, welche von großer Wichtigkeit ist, denn das gewöhnlichste Chromerz besteht aus derselben. Diese Verbindung nämlich besteht aus Chromoxyd und Eisenoxydul; seine Formel ist $FeO.Cr^2O^3$; sie führt bei den Mineralogen den Namen Chromeisenstein. Man findet den Chromeisenstein nicht selten krystallisirt. Seine Krystalle erscheinen in Gestalt regelmäßiger Octaëder und ähneln folglich hierin dem Magneteisenstein $FeO.Fe^2O^3$ und dem Spinell $MgO.Al^2O^3$, welche beide Mineralien auch analoge Formeln besitzen. Am häufigsten bildet der Chromeisenstein dichte Massen von tiefdunkelgrauer Farbe und mehr oder weniger stark hervortretendem Fettglanz; er kommt unter ähnlichen geologischen Verhältnissen vor, wie der Magneteisenstein. Die hauptsächlichsten Gruben findet man in Schweden, am Ural, in den Vereinigten Staaten und in der Umgebung von Baltimore. Man hat auch in Frankreich im Departement Var bergmännische Arbeiten auf Chromeisenstein unternommen, allein diese Gruben sind beinahe vollständig erschöpft.

Chromsäure CrO^3.

§. 535. Zur Darstellung von Chromsäure setzt man zu einer bei 56 bis 60° gesättigten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali eine $1\frac{1}{2}$fache Menge Schwefelsäure dem Volum nach, welche man allmälig und in kleinen Portionen in die Flüssigkeit gießt. Es bildet sich doppelt-schwefelsaures Kali, welches in der Lösung verbleibt und es scheiden sich während des Erkaltens der Flüssigkeit in derselben dünne lange Krystallnadeln von Chromsäure aus. Ist die Lösung erkaltet, so gießt man die saure Flüssigkeit vorsichtig ab und läßt die Krystalle in einem mittelst Asbest verschlossenen Trichter abtröpfeln; alsdann breitet man sie auf einer unglasirten Porzellanplatte aus, welche den Rest der Mutterlauge einsaugt. Um die Chromsäure zu reinigen, löst man sie von Neuem in Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer geringen Menge chromsaurem Baryt, welcher durch die Schwefelsäure zersetzt wird; nach Ausscheidung des gebildeten schwefelsauren Baryts verdampft man die filtrirte Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe.

Die Chromsäure hat in gewöhnlicher Temperatur eine schöne rothe Farbe und wird beim Erhitzen beinahe schwarz; sie zerfällt schon vor der Rothglühhitze in Chromoxyd und in Sauerstoff. Die Chromsäure ist sehr leicht löslich und in feuchter Luft zerfließlich; ihre Lösung besitzt eine orangegelbe Färbung.

Die Chromsäure ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. Gießt man einige Tropfen absoluten Alkohol auf Chromsäure, so verwandelt sich dieselbe äußerst rasch in Chromoxyd, und zwar unter so großer Wärmeentwickelung, daß der Alkohol gewöhnlich in Flammen ausbricht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Chromsäure in der Wärme zersetzt; es entwickelt sich Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd. Bisweilen stellt man in den Laboratorien Sauerstoff auf die Weise dar, daß man gleiche Gewichtsmengen von doppelt-chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure mit einander erhitzt. Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chromsäure unter Chlorentwickelung in Chromchlorid verwandelt:

$$2\,CrO^3 + 6\,HCl = Cr^2Cl^3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

Chromoxydulsalze.

§. 536. Das Chromoxydul CrO ist eine kräftige Base; man findet dasselbe jedoch nur mit einer verhältnißmäßig geringen Zahl von Säuren verbunden und dies hat seinen Grund in der Schwierigkeit, es rein zu erhalten, und in der leichten Zersetzbarkeit der Salze selbst, welche sehr schnell Sauerstoff aus der Luft absorbiren und sich durch die Chromoxydsalze umwandeln. Man kennt gegenwärtig nur erst das essigsaure Chromoxydul und das schwefelsaure Chromoxydulkali genauer. Um die charakteristischen Merkmale der Chromoxydulsalze kennen zu lernen, muß man seine Zuflucht zum Chromchlorür nehmen. Diese Verbindungen erkennt man durch folgende Reactionen: kaustisches Kali gibt anfänglich einen dunkelbraunen Niederschlag von Chromoxydulhydrat, allein derselbe verwandelt sich sofort unter Entwickelung von Wasserstoffgas in hellbraunes Chromoxydoxydul. Von Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Die Sulphide der Schwefelalkalien erzeugen schwarze Niederschläge.

Quecksilberchlorid gibt damit einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Oxydirende Substanzen endlich, wie Chlor, Salpetersäure ꝛc., verwandeln die Chromoxydulsalze sofort in Chromoxydsalze.

Chromoxydsalze.

§. 537. Das Chromoxyd ist eine schwache Base, und zeigt in dieser Beziehung viel Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyd. Die Chromoxydsalze treten in zwei verschiedenen Modificationen auf, welche sich namentlich durch die Farbe unterscheiden. Die erste Modification ist violett, die zweite grün. Mehrere Säuren bilden Salze von beiden Modificationen; von anderen hat man bis jetzt entweder nur die grüne oder die violette Modification erhalten können.

Man kennt ein grünes und ein violettes schwefelsaures Chromoxydsalz. Ammoniak bildet in den Auflösungen dieser beiden Salze Niederschläge, welche sich durch ihre Farbennüancen unterscheiden. Der im grünen schwefelsauren Chromoxyd durch Ammoniak erhaltene Niederschlag ist graublau; löst man denselben in Schwefelsäure auf, so erhält man eine grüne Flüssigkeit. Der aus der violetten Modification mittelst Ammoniak erhaltene Niederschlag ist grünlichgrau; behandelt man ihn mit Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung.

Kali und Natron geben graublaue oder graugrüne Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß des Alkalis wieder auflösen und eine grüne Flüssigkeit bilden. Beim Sieden der Flüssigkeit entfärbt sich dieselbe und Oxydhydrat scheidet sich von Neuem aus.

Kohlensaure Alkalien geben grünliche Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Fällungsmittel beträchtlich wieder lösen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung der Chromoxydsalze keine Niederschläge. Schwefelwasserstoffammoniak erzeugt einen Niederschlag von Oxydhydrat.

Die Salze des Chromoxyds geben eben so wie die Chromoxydulsalze, mit Borax geschmolzen, ein Glas von eigenthümlich grüner Farbe. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, oder mit salpetersauren, bilden sie chromsaure Alkalien, welche man leicht an der gelben Farbe ihrer Lösungen und deren starkfärbenden Eigenschaft erkannt.

Chromalaune.

§. 538. Das schwefelsaure Chromoxyd ist mit der schwefelsauren Thonerde isomorph; es kann die letztere in den Alaunen ersetzen. Die krystallisirbaren Chromalaune enthalten die violette Modification des schwefelsauren Chromoxyds. Man kennt drei Chromalaune, welche gut krystallisirt auftreten:

Chromkalialaun . . . . $Cr^2O^3.3SO^3 + KO.SO^3 + 24HO$,
Chromnatronalaun . . $Cr^2O^3.3SO^3 + NaO.SO^3 + 24HO$,
Chromammoniakalaun $Cr^2O^3.3SO^3 + (NH^3.HO)SO^3 + 24HO$.

Das Chromkalialaun wird durch schwaches Erhitzen eines Gemenges aus zweifach-chromsaurem Kali und verdünnter Salpetersäure mit einem reducirenden Körper, wie z. B. Zucker, Alkohol u. dgl., erhalten, oder durch Hindurchleiten eines Stromes von schwefligsaurem Gase durch die Flüssigkeit. Die Flüssigkeit scheidet bei freiwilligem Verdunsten derselben oder selbst beim Abkühlen, wenn sie hinreichend concentrirt war, große Krystalle von dunkel violettrother Farbe aus. Diese Krystalle sind regelmäßige Octaëder, wie der gewöhnliche Alaun. Sie lösen sich leicht in Wasser, in Alkohol aber sind sie unlöslich. Die Lösung ist schmutzig violett. Erhitzt man sie bis auf 80°, so wird sie grün und gibt beim Abdampfen keine Alaunkrystalle mehr. Die abgedampfte Flüssigkeit hinterläßt eine unkrystallinische Masse, welche allerdings noch ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Kali ist; allein sie besitzt kein einziges charakteristisches Merkmal des Chromkalialauns mehr. Die Auflösungen des grünen schwefelsauren Chromoxyds geben dasselbe Product, wenn man sie mit schwefelsaurem Kali zur Trockniß eindampft.

Chromsaure Salze.

§. 539. Die Chromsäure verbindet sich mit beinahe allen Basen; mit den Alkalien bildet sie Salze, welche leicht und gut krystallisiren; letztere Salze sind mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen isomorph. Die chromsauren Salze der Kalkerde, Strontianerde und der Magnesia sind im Wasser löslich; die anderen chromsauren Salze der Metalloxyde sind im Wasser entweder sehr wenig oder vollkommen unlöslich.

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale chromsaure Alkalien und zweifache oder saure chromsaure Alkalien. Die neutralen Salze besitzen eine hellgelbe Farbe, während die sauren chromsauren Alkalien orangeroth gefärbt erscheinen. Die löslichen chromsauren Salze lassen sich leicht erkennen: 1) ist ihre Farbe selbst in verdünnten Lösungen sehr hervorstechend; 2) sind die Farben der Niederschläge sehr charakteristisch, welche sie mit verschiedenen Metallsalzen geben. Sie schlagen die Blei- und Wismuthsalze gelb, die Quecksilbersalze hellroth, die Silbersalze dunkelroth nieder. Erhitzt man chromsaure Salze mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine grüne Lösung von Chromchlorid.

Chromsaures Kali.

§. 540. Die Verbindungen der Chromsäure mit dem Kali sind die wichtigsten Producte des Chroms; sie finden in großer Masse Anwendung, sowohl in der Färberei und Malerei als auch im Zeugdruck. Die chromsauren Kalisalze werden direct aus dem Chromerze, d. i. aus dem Chromeisenstein, dargestellt.

Der Chromeisenstein, wie man ihn aus den Erzwäschen gereinigt erhält, enthält noch immer eine gewisse Quantität quarziger und thoniger Mineralien. Man erhitzt in einem Reverberirofen den fein gepulverten Chromeisenstein mit kohlensaurem Kali, wozu man bisweilen etwas salpetersaures Kali setzt; um die Oxydation zu erleichtern, rührt man die Masse beständig um. Es bildet sich chromsaures Kali und zu gleicher Zeit eine gewisse Menge kieselsaures und thonsaures Kali. Die geröstete Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch die löslichen Alkalien ausgelaugt werden. Zu der Lauge setzt man Essigsäure bis zur sauren Reaction. Die Kieselsäure scheidet sich aus und das neutrale Salz verwandelt sich in saures chromsaures Kali. Letzteres erhält man leicht durch Krystallisation, denn es ist viel weniger löslich, als das neutrale chromsaure Kali. Man reinigt es durch wiederholte Krystallisation.

Das doppelt-chromsaure Kali bildet schöne rothe Krystalle; es schmilzt noch vor der Rothglühhitze, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. In höherer Temperatur zerfällt es in neutrales chromsaures

Kali, in Chromoxyd und in Sauerstoff, welcher frei wird. Dieses Salz enthält kein Krystallisationswasser; es ist in 10 Theilen kaltem und in einer viel geringeren Menge siedendem Wasser löslich.

Man erhält neutrales chromsaures Kali durch Zusatz von kohlensaurem Kali in die Lösung von saurem chromsaurem Kali, bis dieselbe eine hellgelbe Farbe annimmt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man wasserfreie gelbe Krystalle, welche ganz in derselben Form auftreten, wie das schwefelsaure Kali. Das neutrale chromsaure Kali ist im Wasser sehr löslich; kaltes Wasser löst davon mehr als die doppelte Menge seines Gewichts auf; in heißem Wasser ist es noch löslicher. Die Lösung des neutralen chromsauren Kalis bläuet geröthetes Lackmuspapier.

Saures chromsaures Chlorkalium.

(Chlorochromsaures Kali.)

§. 541. Läßt man eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure sieden bis zu dem Momente, in welchem eine Chlorentwickelung beginnt, so erhält man eine braune Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit scheidet beim Erkalten schöne orangefarbige Krystalle von einem Salze aus, welche man als saures chromsaures Chlorkalium $KCl . 2CrO^3$ betrachten kann. Man kann diese Körper auch als saures chromsaures Kali ansehen, in welchem 1 Aequiv. der Chromsäure durch 1 Aequiv. Chlorchromsäure CrO^2Cl ersetzt ist. Im letzteren Falle muß man seine Formel $KO . (CrO^3 + CrO^2Cl)$ schreiben.

Chlorochromsäure.

§. 542. Man kann in der That die Chlorochromsäure CrO^2Cl im isolirten Zustande erhalten; zu diesem Zwecke schmilzt man zuerst in einem hessischen Tiegel ein Gemenge aus 10 Theilen Kochsalz und 17 Theilen saurem chromsaurem Kali. Man gießt die geschmolzene Masse auf einer Eisenplatte aus und zerschlägt die erkaltete Masse in Stücke. Diese Bruchstücke werden in einer Glasretorte mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen. Die gegenseitige Einwirkung beginnt sofort und wird im Verlauf der Zeit durch geringes Erwär-

men unterstützt. In der Vorlage, welche man durch Kältemischung oder Eis möglichst gut abkühlen muß, verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 1,71 ist; sie kocht bei 120°. Sie zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure: $CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl$. Man muß sie in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahren.

Verbindung des Chroms mit dem Chlor.

§. 543. Das Chrom bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen: Chromchlorür $CrCl$, welches dem Chromoxydul CrO entspricht, und Chromchlorid Cr^2Cl^3, welches dem Chromoxyd Cr^2O^3 entspricht; letzteres kann in zwei verschiedenen Modificationen existiren.

Chromchlorür $CrCl$ erhält man, wenn man über wasserfreies Chromchlorid in einer rothglühenden Porzellanröhre Wasserstoffgas leitet. Das Chromchlorür besitzt eine weiße Farbe, und gibt, in Wasser gelöst, eine blaue Flüssigkeit.

Diese Lösung absorbirt sehr schnell Sauerstoff aus der Luft. Das Chromchlorür verwandelt sich hierbei in Chromoxydchlorid: Cr^2Cl^2O. Die Lösung von Chromchlorür absorbirt sehr leicht Stickoxydgas; eine Eigenschaft, welche sie mit dem Eisenchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul gemein hat.

§. 544. Wasserfreies Chromchlorid erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas. Man verfährt übrigens ganz wie bei der Darstellung des Chloraluminiums (§. 490). Das Chromchlorid scheidet sich in den vorderen Theilen der Röhre in Gestalt kleiner pfirsichblüthenrother Krystallblättchen ab. Das wasserfreie Chromchlorid kann mit Wasser in Berührung gebracht werden, ohne daß die geringste Spur davon aufgelöst würde. Kochendes Wasser löst es allmälig auf und man erhält eine grüne Flüssigkeit. Setzt man zu kaltem Wasser eine äußerst geringe Menge Chromchlorür $CrCl$, so löst sich Chromchlorid augenblicklich darin unter Wärmeentwickelung auf, und man erhält eine grüne Flüssigkeit, die identisch mit der ist, welche man durch Auflösung des Chromoxydhydrats in Chlorwasserstoffsäure erhält. Die geringste Menge von Chrom-

chlorür, etwa $\frac{1}{10,000}$ reicht schon hin, um diese merkwürdige Erscheinung hervorzurufen.

Löst man Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche beim Abdampfen eine an der Luft zerfließliche grüne Masse gibt. Diese Masse, in trockener Luft getrocknet, ist nach der Formel: $Cr^2Cl^3 + 9HO$ zusammengesetzt. Sie gibt beim Erhitzen Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einen Rückstand von Chromoxydchlorür.

IV. Kobalt.

Aequivalent = 369,0.

§. 545. Man erhält das Kobalt*) in reinem metallischem Zustande, wenn man eins seiner Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt; allein das Metall erscheint alsdann in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches, wie das auf ähnliche Weise erhaltene Eisenoxyd, pyrophorisch ist: es fängt Feuer, wenn es in die Luft gestreut wird. Dichter und weniger oxydirbar erhält man das Kobaltmetall, wenn man die Reduction mittelst Wasserstoffgas in höherer Temperatur in einer durch die Gluth des Reverberirofens erhitzten Porzellanröhre stattfinden läßt. Die Kobaltoxyde werden ebenso wie die Oxyde des Eisens leicht auf dem Wege der Cementation in Berührung mit Kohle reducirt. Stampft man Kobaltoxyd in einem Kohlentiegel und erhitzt diesen im Gebläsefeuer, ganz wie es bei der Eisenprobe geschieht, so erhält man einen geschmolzenen Metallkönig von kohlenstoffhaltigem Kobalt. Dieses geschmolzene Kobalt ist grau und besitzt einen Glanz, welcher viel Aehnlichkeit mit dem des Roheisens zeigt; es zeigt wenig Geschmeidigkeit und zerspringt unter dem Schlage des Hammers. Man kann reines Kobalt in geschmolzenem Zustande erhalten, wenn man ein Verfahren einschlägt, welches beim Eisen nicht gelingt. Es wird oxalsaures Kobaltoxydul in einer an dem einen Ende verschlossenen Porzellanröhre so fest als möglich gestampft; diese Röhre, mit einem Deckel verschlossen, wird in einen

*) Das Kobalt wurde zuerst im Jahre 1733 von Brandt erhalten.

irdenen Tiegel gebracht, der leere Raum zwischen den Tiegelwänden und der Porzellanröhre mit Thon gefüllt, worauf man das Ganze in einem kräftigen Gebläsefeuer möglichst stark erhitzt. Das oxalsaure Kobaltoxydul zersetzt sich unter Entwickelung von Kohlensäure; der Vorgang wird aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$CoO.C^2O^3 = Co + 2CO^2.$$

Das metallische Kobalt bleibt, wenn die Temperatur hinreichend hoch war, rein und als Metallkönig zurück. Das so erhaltene Kobalt besitzt eine stahlgraue Farbe; es ist einer guten Politur fähig, seine Dichtigkeit ist 8,5. Das Kobalt ist beinahe in demselben Grade magnetisch, als das Eisen.

Das Kobalt verändert sich weniger leicht an der Luft als das Eisen, obgleich es sich ebenfalls in der Länge der Zeit mit einem schwarzbraunen Roste bedeckt. In Berührung mit der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Oxyd.

Das Kobalt löst sich in Chlorwasserstoff- und in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffgasentwickelung auf; allein dieses Auflösen erfolgt bei weitem langsamer, als beim Eisen und beim Zink.

Verbindung des Kobalts mit dem Sauerstoff.

§. **546.** Das Kobalt bildet zwei bestimmte Oxyde: Kobaltoxydul und Kobaltoxyd.

Kobaltoxydulhydrat erhält man durch Zusatz von kaustischem Kali in die Lösung eines Kobaltsalzes, z. B. schwefel- oder salpetersaures Kobaltoxydul. Der gelatinöse lavendelblaue Niederschlag muß sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen werden, um ihm jede Spur von Kali zu entziehen, worauf man ihn bei abgeschlossener Luft glüht. Man stellt ebenfalls Kobaltoxydul durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul in einem verschlossenen Tiegel dar. Das Kobaltoxydul ist ein dunkelrothgraues Pulver. An der Luft erhitzt absorbirt es Sauerstoff und scheint sich in Oxydoxydul $CoO + Co^2O^3$ umzuwandeln, welches dem Magneteisen entspricht. Das Kobaltoxyd ist eine starke Base und gibt rothe Salze, die mit denjenigen isomorph sind, welche andere Metalloxyde von derselben Formel geben.

Kobaltoxyd (Sesquioxyd) erhält man durch Hindurchleiten eines Stromes Chlorgas durch Wasser, in welchem Kobaltoxydhydrat suspendirt ist; die Flüssigkeit färbt sich rosenroth, während der sich ausscheidende Niederschlag schwarz erscheint. Unter diesen Umständen verwandelt sich ein Theil des Kobaltoxyduls in Chlorkobalt, welches sich auflöst, und gibt seinen Sauerstoff an den andern Theil des Oxyduls ab, welcher sich dadurch in ein Oxyd verwandelt:

$$3CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

Man kann alles Oxydul in Oxyd verwandeln, wenn man das aufgelöste Kobaltchlorür durch kaustisches Kali niederschlägt und von Neuem Chlor durch die Flüssigkeit leitet; dasselbe erreicht man, wenn man direct Kobaltoxydulhydrat mit einer Auflösung eines unterchlorigsauren Alkalis behandelt.

Kobaltoxydulsalze.

§. 547. Die Kobaltoxydulsalze besitzen meistens eine pfirsichblüthrothe oder johannisbeerrothe Farbe. Ihre Auflösungen sind johannisbeerroth; einige dieser Lösungen, vorzüglich die des Kobaltchlorürs erscheinen nur erst im verdünnten Zustande geröthet; concentrirt man sie, so nehmen sie eine schöne blaue Farbe an. Diese Farbenverwandlung rührt von einer Entwässerung des Salzes oder von einer isomeren Modification her. Sie findet ebenfalls bei Temperaturerhöhungen statt. Die Krystalle des Kobaltchlorürs erscheinen in der Kälte rosafarbig; bei schwachem Erhitzen werden sie schön blau ohne merklich Spuren von Wasser abzugeben, denn sie nehmen beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Macht man auf Papier mit einer in verdünnte Lösung von Kobaltchlorür getauchten Feder Züge, so werden letztere bei freiwilliger Verdampfung des Wassers nicht sichtbar, weil das Kobaltchlorür in diesem Falle in seiner rosafarbigen Modification vorhanden ist. Erwärmt man jedoch ein derartig behandeltes Papier, so verwandelt sich das Kobaltchlorür durch die Temperaturerhöhung in seine blaue Modification; da aber diese Modification ein viel größeres Färbungsvermögen besitzt, so werden jetzt die Schriftzüge vollkommen deutlich sichtbar. In dem Maße, in welchem sich das Papier abkühlt, werden diese

Züge wiederum schwächer; sie verschwinden selbst wiederum völlig, wenn das Papier nicht zu stark erhitzt worden war. Man kann auf diese Weise derartige Schriftzüge mehrmals zum Verschwinden und wieder Hervortreten bringen.

Diese Eigenschaft des Kobaltchlorürs hat ein gewisses Renommée erlangt und das Kobaltchlorür ist unter dem Namen sympathetische Tinte bekannt.

Diese Schriftzüge erscheinen nur dann schön blau, wenn man vollkommen reines Kobaltchlorür anwendet. Enthält die Lösung eine geringe Menge Nickel, so werden sie grün; man kann also den Grad der Reinheit der Flüssigkeit dadurch leicht prüfen.

Die Kobaltsalze geben mit kaustischem Kali und Natron lavendelblaue Niederschläge. Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag, wenn die Auflösungen einen Ueberschuß von Säure enthalten, denn es bildet sich dann ein lösliches ammoniakhaltiges Doppelsalz, welches durch überschüssiges Ammoniak nicht zersetzt wird.

Die kohlensauren Alkalien geben einen rosafarbenen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul. Die phosphor- und arseniksauren Alkalien scheiden das Kobalt pfirsichblüthenroth aus; der Niederschlag löst sich leicht in Säuren wieder auf. Kaliumeisencyanür gibt einen schmutziggrünen Niederschlag. Schwefelwasserstoff schlägt die Kobaltsalze aus sauren Lösungen nicht nieder. Ammoniumsulphhydrat erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalthydrat.

Schwefelsaures Kobaltoxydul wird durch Auflösen von Kobaltoxydul und Schwefelsäure erhalten; es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aequiv. Wasser $CoO.SO^3 + 7HO$ in der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls. Die Krystalle, welche sich zwischen 20 und 30° bilden, sind nach der Formel $CoO.SO^3 + 6HO$ zusammengesetzt und erscheinen mit der schwefelsauren Magnesia isomorph.

Salpetersaures Kobaltoxydul erhält man durch Auflösen von metallischem Kobalt oder Kobaltoxydul in Salpetersäure. Dieses salpetersaure Salz zersetzt sich leicht durch die Wärme, unter-

wirft man dasselbe einer gemäßigten Temperatur, so erhält man als Rückstand Kobaltoxydoxydul $CoO.CO^2O^3$.

Oxalsaures Kobaltoxydul scheidet sich in Gestalt kleiner rosafarbiger Krystalle aus, wenn man Oxalsäure in die Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul gießt. Dieses Salz ist in Wasser wenig löslich.

Die kohlensauren Alkalien verursachen in den Lösungen der Kobaltsalze einen blaßrothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydulhydrat:

$$2(CoO.CO^2) + 3(CoO.HO).$$

Verbindung des Kobalts mit dem Chlor.

§. 548. Das Kobaltchlorür erhält man durch Auflösen von Kobaltoxydul in Chlorwasserstoffsäure. Wir haben bereits bemerkt, daß dasselbe in zwei Modificationen, einer blauen und einer rosafarbigen auftritt.

Verbindung des Kobalts mit dem Arsenik.

§. 549. Man begegnet in der Natur krystallisirten Verbindungen von Kobalt und Arsenik, doch enthalten diese Mineralien meistens auch Arsenikeisen und Arseniknickel. Das Kobalt findet sich auch in Verbindung mit Arsenik und Schwefel als Arsenikschwefelkobalt nach der Formel $CoAs^2 + CoS^2$. Die Mineralogen bezeichnen diese Verbindung mit dem Namen grauer Spießkobalt.

Smalte oder Lasurblau.

§. 550. Das Kobaltoxydul verbindet sich leicht in schmelzbaren Silicaten und erzeugt Gläser von schön blauer Farbe. Man verwendet große Massen dieser Farbe in der Porzellanmalerei und sie ist namentlich deshalb ein sehr geschätztes Farbmaterial, weil sie den höchsten Temperaturen zu widerstehen vermag, wenn keine reducirenden Substanzen vorhanden sind.

Man bereitet im Großen ein blaues Glas, welches Kobaltoxydul enthält und, zu feinem Pulver gemahlen, sowohl in den Buntpapier-Fabriken, als auch zu Bläuen von Leinen oder Schreib-

papier verwendet wird. Man nennt dieses Glas Smalte oder Lasurblau.

Kobaltblau oder Thenards Blau.

§. 551. Das Kobaltoxydul tritt auch in einer andern Farbe, welche in der Malerei unter dem Namen Kobalt- oder Thenards Blau Anwendung findet, als färbendes Prinzip auf. Man bereitet diese Farbe auf folgende Weise: Es wird eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul durch phosphorsaures Kali niedergeschlagen; andererseits fällt man eine Lösung von Alaun durch kohlensaures Natron. Beide gelatinöse Niederschläge von phosphorsaurem Kobaltoxydul und Thonerdehydrat werden innig mit einander in der Weise vermengt, daß auf ungefähr drei Raumtheile phosphorsauren Kobaltoxyduls 12 bis 15 Theile Thonerdehydrat kommen. Das getrocknete Gemenge wird in einem Tiegel geglüht, wodurch es sich in ein Pulver von schön blauer Farbe verwandelt. Es ist wesentlich, daß man beim Glühen den Eintritt der brennbaren Gase des Brennmaterials in den Tiegel verhindert, denn es würden dieselben den Farbennüancen wesentlich Eintrag thun. Man vermeidet diesen Uebelstand dadurch mit Sicherheit, daß man auf den Boden des Tiegels eine geringe Menge Quecksilberoxyd bringt, welches eine Sauerstoffatmosphäre erzeugt und das Kobalt vor aller Reduction schützt.

V. Nickel.

Aequivalent = 369,7.

§. 552. Das metallische*) Nickel wird ganz auf demselben Wege erhalten, wie das metallische Kobalt. Das Nickeloxydul gibt in niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffgas reducirt pulverförmiges Metall, welches an der Luft Feuer fängt. Reducirt man Nickeloxydul in einem Kohlentiegel vor dem Gebläsefeuer, so erhält man

*) Es wurde im Jahr 1751 von Cronstedt und Bergmann als ein eigenthümliches Metall erkannt.

einen gut geschmolzenen Metallkönig von Kohlennickel. Vollkommen reines Nickel erhält man dadurch in geschmolzenem Zustande, daß man oxalsaures Nickeloxydul in einem verschlossenen Gefäße in einem möglichst starken Gebläsefeuer behandelt.

Das Nickel ist ein weißes, schwach grau gefärbtes Metall; es ist geschmeidiger als das Kobalt; es läßt sich zu dünnem Blech auswalzen und zu ziemlich dünnem Draht ausziehen. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 8,8. Es ist fast ebenso sehr magnetisch wie das Eisen; es verliert jedoch diese Eigenschaft, wenn man es auf 400° erhitzt. Das Nickel erhält sich ziemlich gut in Berührung mit feuchter Luft; bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich. Es löst sich in Chlorwasserstoff- und in verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Verbindung des Nickels mit dem Sauerstoff.

§. 553. Das Nickel bildet zwei Oxyde:

Nickeloxydul erhält man im Hydratzustande, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mittelst kaustischem Kali fällt; der Niederschlag ist apfelgrün und gibt, mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und hierauf bei Luftabschnitt geglüht, ein aschgraues Pulver, welches aus wasserfreiem Oxydul besteht. Man erhält dasselbe gleichfalls durch Glühen von kohlensaurem Nickeloxydulhydrat. Das salpetersaure Nickeloxydul hinterläßt beim Glühen ebenfalls Oxyd, allein die Temperatur muß sehr hoch sein, wenn dieses Oxyd Oxydul sein soll.

Nickeloxyd (Sesquioxyd) erhält man durch Einleiten eines Stromes Chlor in Wasser, welches Nickeloxydulhydrat suspendirt enthält; oder indem man es mit einem unterchlorigsauren Alkali behandelt. Dieses Oxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung auf.

Nickeloxydulsalze.

§. 554. Diese Salze besitzen in gewässertem Zustande eine schön grüne Farbe; der größte Theil derselben wird gelb, wenn man ihm sein Krystallwasser entzieht. Die Lösungen der Nickelsalze be-

sitzen eine schön smaragdgrüne Farbe. Kali und Natron erzeugt in den Nickelsalzen einen apfelgrünen gelatinösen Niederschlag. Ammoniak erzeugt in stark sauren Lösungen keinen Niederschlag und scheidet das Nickel aus neutralen Lösungen nur unvollständig aus. Das kohlensaure Kali und Natron erzeugt in den Lösungen der Nickelsalze hellgrüne Niederschläge von kohlensaurem Nickeloxydulhydrat, $NiO.CO^2 + NiO.HO$. Die phosphor- und arseniksauren Alkalien erzeugen blaßgrüne Niederschläge. Kaliumeisencyanür gibt einen weißgrünen Niederschlag. Die Lösungen der Nickeloxydulsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, wenn überschüssige Säure vorhanden ist; es erfolgt jedoch eine theilweise Fällung, wenn die Lösungen neutral sind und namentlich wenn die Säure des Salzes eine sehr schwache Säure ist. Ammoniumsulphhydrat erzeugt einen schwarzen Niederschlag von gewässertem Schwefelnickel.

Das schwefelsaure Nickeloxydul krystallisirt leicht unter Aufnahme von 7 Aequiv. Wasser. Man stellt dasselbe gewöhnlich aus der sogenannten Nickelspeise, einer Arseniknickelverbindung, dar, welche sich bei der Smaltebereitung am Boden der Schmelztiegel ausscheidet.

Gießt man Oxalsäure in eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul, so erhält man augenblicklich keinen Niederschlag; es scheidet sich jedoch im Verlauf der Zeit ein krystallinisches Pulver von oxalsaurem Nickeloxydul aus, während nur eine geringe Menge Nickel in der Lösung zurückbleibt.

Neusilber, Argentan oder Maillechort.

§. 555. Man bedient sich des Nickels zur Darstellung einer Legirung, welche unter Annahme von Silberglanz einer guten Politur fähig ist. Diese Legirung besteht aus 100 Theilen Kupfer, 60 Theilen Zink und 40 Theilen Nickel. Man gibt derselben im Handel sehr verschiedene Namen: Maillechort, Packfong, Argentan, Neusilber u. s. w. Es werden die mannigfachsten Gegenstände, vorzüglich Wagen- und Geschirrbeschläge, Sporen u. dgl. daraus gefertigt. Man hat auch vorgeschlagen, diese Legirung zu Küchengeräthen zu verarbeiten; allein der Gebrauch derselben bleibt doch immer mehr oder weniger gefährlich, denn diese Legirung ist, vor-

züglich in Berührung mit sauren Flüssigkeiten, leicht oxydirbar und gibt Gelegenheit zur Bildung giftiger Salze, namentlich wenn, wie dies häufig zum Vortheil der Fabrikanten geschieht, weniger Nickel dazu genommen wird.

VI. Zink.

Aequivalent = 406,6.

§. **556.** Das Zink wird gegenwärtig zu äußerst mannigfaltigen Zwecken verwendet. Das im Handel vorkommende Zink ist niemals vollkommen rein, obgleich das zu dünnem Blech ausgewalzte Zink einen hohen Grad von Reinheit besitzt, da die geringste Menge fremdartiger Substanzen hinreicht, seine Geschmeidigkeit beträchtlich zu vermindern und es zum Auswalzen untauglich zu machen. Das Zink schmilzt in einer Temperatur von ungefähr 100° und siedet in der Weißglühhitze; man kann es durch Destillation reinigen. Zu diesem Zweck bringt man käufliches Zink in eine irdene Retorte, welche man in einem Reverberirofen einsetzt; vor die Halsöffnung der Retorte stellt man eine Schüssel voll Wasser, um das Metall aufzufangen. Vortheilhafter bedient man sich zur Destillation des Zinks eines andern Apparates: Ein irdener Schmelztiegel *A* (Fig. 131), welcher an seinem Boden eine Durchbohrung hat, steht auf einem irdenen Untersatz *B*, welcher gleichfalls durchbohrt ist. Durch die beiden correspondirenden Oeffnungen läßt man ein thönernes Rohr *a b* luftdicht gehen, dessen oberes Ende bis oben in den Tiegel emporreicht. Es wird jetzt Zink in den Tiegel eingelegt, der Deckel auf denselben auflutirt und das Ganze so in einen Ofen gestellt, daß die Thonröhre durch den Rost desselben geht und über einer mit Wasser gefüllten Schüssel *C* mündet. Sobald sich die Temperatur erhöht, fängt das Zink an zu schmelzen und kommt sehr bald ins Kochen; seine Dämpfe steigen in der Röhre herab und verdichten sich in

Fig. 131.



derselben; das geschmolzene Metall fließt in die Schüssel. Man nennt diese Art von Destillation: absteigende Destillation (destillatio per descensum).

Die Destillation des Zinks befreit dasselbe nicht vollständig von den Metallen, mit denen es verbunden ist; da die Destillation in sehr hoher Temperatur stattfindet, so reißen die Zinkdämpfe Spuren von diesen fremdartigen Metallen mit über.

Das Zink hat eine weißblaue Farbe; sein Bruch zeigt großblättrige Structur und besitzt im frischen Zustande einen lebhaften Glanz. Das Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr spröde, wird aber in einer Temperatur, welche etwas über 100° liegt, geschmeidig. Bei 200° wird es von Neuem spröde und zwar in einem so hohen Grade, daß es sich in einem Mörser zu Pulver reiben läßt. Die Unkenntniß, in welcher man sich in Bezug auf diese merkwürdige Eigenschaft des Zinks befand, war eine große Zeit lang der Grund, daß sich die Anwendung des Metalls in den Künsten und Gewerben nicht in gebührender Weise ausdehnen konnte; man bediente sich des Zinks früher blos zu Legirungen. Heut zu Tage wird das Zink zu dünnen Platten ausgewalzt, welche zur Dachbedeckung, zur Fabrikation von Badegefäßen und vielen andern Gegenständen dienen. Man darf sich jedoch niemals der Gefäße aus Zink zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln bedienen, da sich das Zink in Berührung mit der Luft, in Gegenwart selbst der schwächsten Säure, sehr leicht oxydirt und giftige Salze gibt.

Die Dichtigkeit des Zinks variirt von 6,86 bis 7,20, je nachdem das Metall blos geschmolzen oder ausgewalzt ist.

§. 557. Das Zink ist ein sehr oxydirbares Metall; seine Oberfläche trübt sich sehr schnell in Berührung mit feuchter Luft; allein es findet die Oxydation nur in äußerster Oberfläche statt. Wird das Zink in Berührung mit der Luft einer höheren Temperatur ausgesetzt, als die seines Schmelzpunktes ist, so fängt es Feuer und brennt mit glänzender weißer Flamme. Der Glanz dieser Flamme rührt von den Zinkdämpfen her, welche beim Verbrennen an der Luft sich in Zinkoxyd verwandeln, einer vollständig feuerfesten Substanz, deren weißglühend werdende Theilchen der Flamme einen lebhaften Glanz mittheilen. Das Zink löst sich leicht in Chlorwasserstoff- und in ver-

dünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Das unreine Metall löst sich noch leichter auf, als vollkommen reines Zink. Das Zink zersetzt leicht Wasserdämpfe unter Entwickelung von Wasserstoffgas und verwandelt sich dabei in Zinkoxyd. Die Einwirkung beginnt in einer Temperatur, welche, wenn das Metall in fein zertheiltem Zustande angewendet wird, wenig über 100° liegt.

Das Zink löst sich auch unter Wasserstoffgasentwickelung in kochenden Lösungen von Kali und Natron, wobei sich lösliche zinksaure Alkalien bilden. Wenn man zu gleicher Zeit ein Stück Eisen in die alkalische Flüssigkeit taucht, so zersetzt sich das Wasser schon in der Kälte. Das Zink löst sich hierbei allein auf, während das Eisen blos dadurch wirkt, daß es mit dem Zink eine Voltaische Batterie bildet, in welcher das letztgenannte Metall als positives Element auftritt und als solches zu dem Sauerstoff eine Verwandtschaft erlangt, welche stark genug ist, um das Wasser in Gegenwart von Kali bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Diese Zersetzung des Wassers in Gegenwart von Kali erfolgt namentlich dann besonders leicht, wenn man verzinktes Eisenblech verwendet. Es scheiden sich hierbei nicht selten an den Wandungen des Gefäßes kleine lebhaft glänzende Krystalle ab, welche aus Zinkoxydhydrat $ZnO + HO$ bestehen.

Verbindung des Zinks mit dem Sauerstoff.

§. 558. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Zinks mit dem Sauerstoff; diese ist eine energische Base, deren Salze mit den Magnesiasalzen so wie mit dem Eisenoxydul-, Kobaltoxydul- und Nickeloxydulsalzen isomorph sind. Man erhält dieses Oxyd, wenn man Zink in Berührung mit der Luft bis zu seiner Entzündung erhitzt. Es scheidet sich an dem Rande des Tiegels eine weiße flockige Substanz ab, von welcher ein Theil durch den Luftstrom fortgeführt wird. Die alten Chemiker bezeichneten diese Substanz mit dem Namen lana philosophica oder pompholix. Das auf diese Weise dargestellte Oxyd enthält immer noch Spuren von Metall; letztere entfernt man durch Schlemmen. Will man ganz reines Zinkoxyd erhalten, so ist es besser, dasselbe durch Zersetzung von salpetersaurem Zinkoxyd oder kohlensaurem Zink-

oxydhydrats mittelst Wärme darzustellen; letzteres Salz erhält man durch Zusatz eines kohlensauren Alkalis in der Lösung eines Zinksalzes. Gießt man kaustisches Kali zu der Lösung eines Zinksalzes, so erhält man einen weißen Niederschlag von Zinkoxydhydrat; allein dieses Hydrat hält mit großer Hartnäckigkeit eine gewisse Menge Alkali zurück.

Das wasserfreie Zinkoxyd besitzt eine weiße Farbe; es nimmt beim Erhitzen eine gelbe Nüance an, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

Das mit trockenen Oelen angeriebene Zinkoxyd gibt eine weiße Farbe, welche das Bleiweiß zu ersetzen im Stande ist. Man bereitet seit einiger Zeit Zinkoxyd zu diesem Zwecke im Großen; es hat vor dem Bleiweiß den Vortheil voraus, daß es nicht durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird, und das Arbeiten mit demselben die Handwerker und Künstler jenen gefährlichen Krankheiten nicht aussetzt.

Zinkoxydsalze.

§. 559. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Ihre Auflösungen geben mit Aetzkali und Natron so wie mit Ammoniak weiße Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflösen. Die kohlensauren Alkalien schlagen sie mit weißer Farbe nieder. Niederschläge von derselben Farbe erhält man durch Kaliumeisencyanür so wie durch die phosphor- und arseniksauren Alkalien. Schwefelwasserstoff schlägt die Zinksalze aus sauren Lösungen nicht nieder, während Ammoniumsulphhydrat einen weißen Niederschlag gibt.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

§. 560. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist das wichtigste aller Zinksalze: man erhält es sehr leicht durch Auflösen von metallischem Zink in verdünnter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aequiv. Wasser, wovon 6 Aequiv. leicht verdrängt werden, wenn man das Salz einer Temperatur aussetzt, welche etwas über 100° liegt. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd löst sich in seiner 2- bis 3fachen Gewichts-

menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf. Bei 100° ist seine Löslichkeit unbegrenzt, denn es schmilzt in dieser Temperatur in seinem Krystallwasser.

Man stellt das schwefelsaure Zinkoxyd im Großen durch Rösten der Zinkblende dar. Die Zinkblende wird in großen freien Haufen geröstet; 1 Theil des Schwefels entweicht als schweflige Säure, während ein großer Theil der Blende sich in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt, wenn die Temperatur beim Rösten eine gewisse Höhe nicht übersteigt. Die geröstete Masse wird mit Wasser behandelt und die erhaltene Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Um das Salz für den Transport geeignet zu machen, pflegt man dasselbe in seinem Krystallisationswasser zu schmelzen, und die geschmolzene Masse in Formen zu gießen, welche dem Salze die Gestalt viereckiger Steine mittheilen. Das schwefelsaure Zinkoxyd führt im Handel den Namen weißer Vitriol, und findet unter andern in den Kattunfabriken Anwendung.

Kohlensaures Zinkoxyd und kohlensaures Zinkoxydhydrat.

§. 561. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einem kohlensauren Alkali, so erhält man einen Niederschlag, der nicht aus neutralem kohlensaurem Zinkoxyd, sondern aus basischem kohlensaurem Zinkoxyd ($2ZnO.CO^2 + 3ZnO.HO.$), kohlensaurem Zinkoxydhydrat, besteht. Das wasserfreie kohlensaure Zinkoxyd kommt natürlich vor; es ist dasjenige Mineral, welches den Namen Galmei führt und als das gewöhnlichste Zinkerz in hohem Ansehen steht. In den meisten Fällen tritt das Galmei in dichten Massen auf; seltener erscheint es in Krystallen, welche, wie der kohlensaure Kalk, dem rhomboëdrischen Systeme angehören.

Verbindung des Zinks mit dem Schwefel.

§. 562. Wird Zinkfeile mit Schwefelblumen erhitzt, so bildet sich Schwefelzink; es ist jedoch schwierig, alles Zink auf diese Weise zu verwandeln. Es ist vortheilhafter, ein inniges Gemenge aus Zinkoxyd und Schwefelblumen zu erhitzen; hierbei entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelzink ZnS bleibt als ein gelbweißes Pulver zurück. Das Schwefelzink findet sich ziemlich reichlich in der Natur; es bildet ein

gelbbraunes mehr oder weniger durchsichtiges Mineral, dessen Krystallformen dem regulären Systeme angehören. Das natürliche Schwefelzink heißt bei den Mineralogen Zinkblende.

Verbindung des Zinks mit dem Chlor.

§. 563[a]. Das Zink wird vom Chlorgas sehr leicht angegriffen, wobei es sich in eine weiche, leicht schmelzbare Substanz von Butterconsistenz verwandelt, welche erst in Rothglühhitze destillirt. Man erhält Zinkchlorür in wäßriger Lösung, wenn man Zink mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Lösung gesteht beim Erkalten nach gehörigem Verdampfen zu einer krystallinischen Masse. Das Zinkchlorür ist im Wasser äußerst löslich; ebenso löst es sich in beträchtlicher Masse in Alkohol. Wenn man eine wäßrige Lösung von Zinkchlorür in der Siedehitze concentrirt, so bemerkt man, daß ihr Kochpunkt nach und nach bis auf 250° steigt; in dieser Temperatur ist es wasserfrei geworden, behält aber seinen flüssigen Zustand bei. Man kann es alsdann bis auf 400° erhitzen, ohne daß es reichliche Dämpfe ausstößt. Diese Eigenschaft gestattet die Anwendung einer Zinkchlorürlösung anstatt des Oeles zu Bädern, in welchen man Substanzen bei einer hohen meßbaren Temperatur erhitzen kann.

Der Zinkhüttenprozeß.

§. 563[b]. Die einzigen Zinkerze sind das kohlensaure Zinkoxyd oder Galmei (§. 561), nnd das Schwefelzink oder die Blende (§. 562).

Die Theorie des Zinkhüttenprozesses ist in Bezug auf den Galmei sehr einfach. Der Galmei wird einer Röstung unterworfen, wobei er seine Kohlensäure verliert und zugleich der Zusammenhang seiner Theile sehr lose wird. Er wird unter vertikalen Mühlen gemahlen; man mengt sein Pulver in einer Art von irdenen Retorten mit Kohle, welche man in entsprechend construirten Oefen der Weißglühhitze aussetzt. Das Zinkoxyd wird durch die Kohle reducirt; es entweicht Kohlenoxydgas, während sich das metallische Zink in einer Art Vorlage verdichtet. Man läßt das Zink in Formen fließen, in welchen es die Gestalt dicker Platten erhält.

Um Zink aus der Blende zu gewinnen, röstet man letztere so vollständig wie möglich; ein großer Theil des Schwefels entweicht als schweflige Säure, während sich ein anderer Theil in Schwefelsäure verwandelt, so daß das geröstete Erz sich in Zinkoxyd und in schwefelsaures Zinkoxyd zersetzt. Letztere beiden Substanzen werden in Destillationsapparaten auf ähnliche Weise wie der Galmei reducirt.

Die hauptsächlichsten Lagerstätten der Zinkerze befinden sich zu Altenberg bei Aachen, in Schlesien und in England.

VII. Cadmium.

Aequivalent = 696,8.

§. 564. Das Cadmium*) ist noch weit flüchtiger als das Zink; es destillirt schon bei der Rothglühhitze über. Diese Destillation kann in Retorten von schwer schmelzbarem Glase ausgeführt werden. Um das Cadmium rein zu erhalten, erhitzt man in einer Retorte ein Gemenge von Oxyd oder kohlensaurem Cadmiumoxyd mit Kohle; das Cadmium sublimirt und verdichtet sich im Halse der Retorte zu kleinen Tröpfchen, welche nicht selten bei ihrem Erstarren krystallisiren. Es ist leicht zu erkennen, daß die Krystallform des Cadmiums dem regelmäßigen Systeme angehört.

Das Cadmium ist ein weißes Metall, ein wenig mehr grau als das Zinn. Es besitzt ziemlich große Hämmerbarkeit, so wie nicht unbeträchtliche Ductilität; man kann es zu dünnen Blechen auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen; seine Dichtigkeit ist 8,7; es schmilzt schon lange vor der Rothglühhitze. Das Cadmium oxydirt sich nicht merklich bei gewöhnlicher Temperatur; erhitzt man es stark, so entzünden sich seine Dämpfe und brennen mit glänzender Flamme. Chlorwasserstoffsäure so wie verdünnte Schwefelsäure lösen das Cadmium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

§. 565. Das Cadmium existirt in der Natur als Oxyd oder als kohlensaures Oxyd, in geringen Mengen in den Zinkerzen eingesprengt. Die Zinkerze, welche in Schlesien gewonnen werden, ent-

---

*) Das Cadmium wurde im Jahre 1818 durch Herman und Strohmeyer entdeckt.

halten das meiste Cadmium. Bei Verhüttung der Zinkerze wird zugleich das Cadmium reducirt; und da es viel flüchtiger als das Zink ist, so entwickelt es sich zuerst und verbrennt mit den ersten freiwerdenden Portionen Zink. Es bildet sich ein mehr oder weniger bräunlich gefärbter Staub, welcher aus Zinkoxyd und 5 bis 6 Procent Cadmium besteht. Aus diesem Gemenge gewinnt man nun reines Cadmium.

Verbindung des Cadmiums mit dem Sauerstoff.

§. 566. Das einzige bekannte Oxyd des Cadmiums stellt man entweder dadurch dar, daß man metallisches Cadmium an der Luft verbrennt, oder daß man erst durch Auflösen desselben in Salpetersäure salpetersaures Cadmiumoxyd darstellt und letzteres nachher durch Erhitzen zersetzt. Das Oxyd bildet ein braunes Pulver, welches die höchste Hitze verträgt, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Es verbindet sich sehr gut mit den Säuren und bildet mit ihnen, wenn sie selbst farblos sind, farblose Salze; versetzt man die Lösung eines Cadmiumsalzes mit kaustischem Natron oder Kali, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher aus Cadmiumoxydhydrat besteht.

Cadmiumoxydsalze.

§. 567. Die Salze des Cadmiums sind farblos und krystallisiren meistens gut und leicht. Die fixen Alkalien fällen daraus gelatinöses Oxydhydrat, welches sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflöst. Das Ammoniak verursacht dieselbe Fällung; allein überschüssiges Ammoniak löst den gebildeten Niederschlag leicht wieder auf. Die kohlensauren Alkalien geben weiße Niederschläge von einfach-kohlensaurem Cadmiumoxyd $CdO.CO^2$. Diese Niederschläge lösen sich in überschüssigen kohlensauren Alkalien ebenso wie in kohlensaurem Ammoniak nicht wieder auf. Schwefelwasserstoff erzeugt in den Cadmiumsalzen, deren Lösungen mögen einen noch so großen Ueberschuß von Säure enthalten, einen schön gelben Niederschlag. Ammoniumsulphhydrat gibt denselben Niederschlag von Schwefel-Cadmium, welcher sich in keinem Ueberschusse des Fällungs-

mittels wieder auflöst. Taucht man einen Zinkstreifen in die Lösung eines Cadmiumsalzes, so schlägt sich Cadmium in Gestalt kleiner Krystallflitter metallisch nieder.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd krystallisirt mit 4 Aequiv. Wasser.

Verbindung des Schwefels mit dem Cadmium.

§. 568. Das Schwefelcadmium befindet sich in der Natur krystallisirt, allein es ist ein äußerst seltenes Mineral. Man erhält es künstlich, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung eines Cadmiumsalzes leitet; der Niederschlag, welcher sich erzeugt, ist schön gelb und findet in der Malerei Verwendung. Das Schwefelcadmium kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden, wenn man Cadmium mit Schwefel erhitzt. Diese Schwefelverbindung wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen, löst sich aber in concentrirter Säure unter Wasserstoffgasentwickelung ziemlich leicht auf.

VIII. Zinn.

Aequivalent = 335,3.

§. 569. Das Zinn, wie es im Handel vorkommt, ist niemals vollkommen rein; es enthält immer geringe Mengen Arsenik und Spuren anderer fremdartiger Metalle; nur das Zinn von Malakka nähert sich dem Zustande vollkommener Reinheit. Um chemisch-reines Zinn darzustellen, behandelt man käufliches Zinn mit Salpetersäure, welche es in ein weißes unlösliches Pulver verwandelt, nämlich Zinnsäure, während sich die fremdartigen Substanzen oxydiren und sich auflösen. Man wäscht die gebildete Zinnsäure mit schwacher Chlorwasserstoffsäure, um sicher zu sein, daß man alle Verunreinigungen aus ihr entfernt, hierauf reducirt man sie in einem Kohlentiegel zu metallischem Zinn.

Das Zinn ist ein weißes Metall, welches in seinem Ansehen und seiner Farbe dem Silber nahe steht. Es besitzt einen eigenthümlichen Geschmack und Geruch, welcher vorzüglich dann merklich wird,

wenn man das Metall einige Zeit in den Händen gehalten hat. Das Zinn ist sehr gut hämmerbar und läßt sich zu dünnen Blättern ausschlagen: seine Geschmeidigkeit ist bei 100° noch größer, als bei gewöhnlicher Temperatur; allein es besitzt wenig Zähigkeit, denn ein Draht von 2 Millimeter Dicke reißt schon bei einer Belastung von 24 Kilogramm. Biegt man einen Zinnstab, so hört man ein eigenthümliches Geräusch, ein Knistern, welches man das Schreien des Zinnes genannt hat. Dieses Geräusch rührt davon her, daß das Zinn im Innern eine krystallinische Textur besitzt. Die einzelnen krystallinischen Theilchen reiben sich gegenseitig, wenn man einen Zinnstab biegt; derselbe erwärmt sich an der Stelle beträchtlich, an welcher diese innere Reibung stattfindet, und es wird die Wärmeentwickelung an der Stelle, an welcher man das Biegen öfters wiederholt, für das Gefühl der Hand sehr deutlich.

Das Zinn schmilzt bei 280°; es stößt in der Weißgluth deutlich Dämpfe aus, allein diese Dämpfe haben nur eine äußerst geringe Tension, denn das Metall verliert im Gebläsefeuer nur wenig von seinem Gewichte. Das Zinn hat eine große Neigung zur Krystallisation; man kann leicht seine krystallinische Textur sichtbar machen, wenn man es durch eine Säure angreift, welche ihm seine Oberfläche wegnimmt. Man erhält auf diese Weise die neue Oberfläche des Zinnes moirirt, in Folge der ungleichen Reflexion des Lichts nach verschiedenen Richtungen, welche durch die verschiedenen mittelst der Säuren blosgelegten Krystallblätter verursacht wird. Man kann das Zinn durch Schmelzung krystallisirt erhalten, wenn man in einem Tiegel mehrere Kilogramm des Metalls schmilzt und den Tiegel langsam in einem erwärmten Sandbade abkühlen läßt. Wenn sich eine feste Decke auf der flüssigen Masse gebildet hat, so durchbohrt man dieselbe mit einer glühenden Kohle und gießt das noch flüssige Metall aus. Man findet alsdann an den Tiegelwänden oft ziemlich große Krystalle, allein sie sind selten scharf ausgebildet. Die Dichtigkeit des Zinnes ist 7,29; durch Hämmern nimmt sie nicht merklich zu.

Das Zinn verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht wesentlich an der Luft. Bei seiner Schmelzhitze bedeckt es sich sehr

schnell mit einem grauen Häutchen, welches ein Gemenge von Zinnsäure und Zinnoxydul ist. Die Oxydation schreitet viel rascher in erhöhter Temperatur vorwärts, in der Weißglühhitze findet eine merkliche Verbrennung mit weißer Flamme statt. In der Rothglühhitze zersetzt Zinn Wasserdämpfe und verwandelt sich dabei in Zinnsäure.

Chlorwasserstoffsäure löst Zinn unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Verdünnte Schwefelsäure greift das Zinn in der Wärme ebenfalls unter Wasserstoffgasentwickelung an, allein die Oxydation des Metalles erfolgt nur langsam. Concentrirte und heiße Schwefelsäure greift das Zinn energisch an, es entwickelt sich schweflige Säure und das Metall verwandelt sich in schwefelsaures Zinnoxydul. Salpetersäure oxydirt das Zinn sehr leicht und verwandelt es in Zinnsäure. Ist die Salpetersäure sehr concentrirt, so entwickelt sich sehr reichlich Stickoxydgas. Ist die Säure sehr verdünnt, so erfolgt die Bildung von Zinnsäure ohne Gasentwickelung, das Wasser und die Salpetersäure zersetzen sich gleichzeitig und es entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd (§. 115). Findet sich die Salpetersäure im Maximum ihrer Concentration d. h. im Monohydrate $NO^5 + HO$, so greift sie das Zinn nicht an und das Metall behält seinen Glanz. Gießt man aber einige Tropfen Wasser in die Säure, so erfolgt der Angriff mit äußerster Heftigkeit und die Flüssigkeit wird nicht selten durch die heftige und stürmische Gasentwickelung aus dem Gefäße geschleudert.

Das Zinn wird leicht durch Königswasser aufgelöst; war Chlorwasserstoffsäure in demselben vorherrschend, so bildet sich lösliches Zinnchlorid.

Das Zinn zersetzt Wasser in Gegenwart der fixen Alkalien; erhitzt man dieses Metall in einer concentrirten Lösung von Kali oder Natron, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas zinnsaures Alkali.

Verbindung des Zinns mit dem Sauerstoff.

§. 570. Man kennt zwei bestimmte Verbindungen des Zinns mit dem Sauerstoff:

Zinnoxydul SnO;

Zinnbioxyd SnO^2 oder richtiger Zinnsäure.

Diese beiden Oxyde können sich mit einander verbinden und geben dann mehrere intermediäre Oxyde.

Zinnoxydul SnO.

Man bereitet das Zinnoxydul durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorür $SnCl$ mittelst kohlensauren Ammoniaks; die Kohlensäure entweicht gasförmig und es entsteht ein weißer Niederschlag von Zinnoxydulhydrat. Läßt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage kochen, so verliert letzterer sein Hydratwasser und verwandelt sich dabei in ein schwarzgraues Pulver, wasserfreies Zinnoxydul. Auf diese Weise dargestelltes Zinnoxydul zieht sehr begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dabei in Zinnsäure. Man erhält dieses Oxyd in einem dichteren und folglich beständigeren Zustande, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit Aetzkali fällt. Das Oxyd scheidet sich anfangs als Hydrat aus und löst sich als solches in überschüssigem Kali zu einem wirklichen Salze auf, in welchem es die Rolle der Säure spielt. Beim Sieden der Flüssigkeit wird jedoch diese Verbindung zerstört und das Oxyd schlägt sich im wasserfreien Zustande in Gestalt kleiner schwarzer Krystalle nieder, welche gewaschen und an der Luft getrocknet werden können und sich unverändert unbestimmt lange Zeit erhalten.

Erhitzt man Zinnoxydul in Berührung mit der Luft, so verglimmt es wie Zunder und verwandelt sich dabei in Zinnsäure.

Zinnsäure SnO².

§. 571. Die Zinnsäure kann in zwei isomerischen Modificationen erhalten werden, welche sich ganz bestimmt durch ihre chemischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Die erste Modification, welche man Metazinnsäure genannt hat, erscheint als weißes Pulver und wird durch Behandlung des Zinns mit Salpetersäure erhalten. Die zweite, für welche man den Namen Zinnsäure beibehalten hat, wird durch Zersetzung von Zinnchlorid $SnCl$ mittelst

Wasser oder eines löslichen zinnsauren Salzes mittelst einer Säure erhalten.

Die Metazinnsäure kommt in der Natur krystallisirt vor und findet sich in den älteren Gebirgsmassen; ihre Krystalle, welche im Allgemeinen sehr gut ausgebildet erscheinen, besitzen einen lebhaften Glanz von gewöhnlich dunkelbrauner Farbe, während ihr Strichpulver gelblichweiß ist. Man erhält die Zinnsäure künstlich durch Behandlung des Zinns mit Salpetersäure; es bildet sich ein weißes Pulver, Salpetersäurehydrat, welches durch Glühen in wasserfreie Metazinnsäure verwandelt wird. Das Metazinnsäurehydrat, wie es durch Einwirkung der Salpetersäure auf metallisches Zinn gebildet wird, ist nach der Formel $SnO^2 + 2HO$ zusammengesetzt, wenn es vollkommen lufttrocken ist. Bei 100° verliert es die Hälfte seines Hydratwassers und besitzt alsdann die Formel $SnO^2 + HO$. Bei einer höheren Temperatur verliert es sein Hydratwasser vollständig. Metazinnsäure.

Die Metazinnsäure zersetzt sich unter dem alleinigen Einflusse der Wärme nicht; allein ihre Zersetzung erfolgt sehr leicht in Berührung mit Kohle oder brennbaren Gasen, sie verwandelt sich alsdann in metallisches Zinn. Die Metazinnsäure ist in Wasser, in Salpeter- und in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst dagegen eine beträchtliche Menge und die Verbindung wird alsdann durch Zusatz von Wasser nicht gestört; läßt man die Flüssigkeit aber kochen, so scheidet sich die Metazinnsäure im Hydratzustande $SnO^2 + 2HO$ aus. Die Chlorwasserstoffsäure löst dieses Hydrat unter Verwandlung in Zinnchlorid $SnCl^2$ auf.

Die Metazinnsäure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze.

Man erhält Zinnsäure durch Zersetzung des Zinnchlorids mittelst Wasser oder eines löslichen zinnsauren Salzes mittelst einer Säure. Sie erscheint als weißer gelatinöser, im Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher sich leicht in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure löst, während die Metazinnsäure darin unlöslich ist. Die unter der Luftpumpe getrocknete Zinnsäure ist nach der Formel $SnO^2.HO$ zusammengesetzt. Eine schwache Temperaturerhöhung führt sie in Metazinnsäure über, ohne daß selbst ihr Hydratwasser dabei ausgeschieden würde.

Zinnoxydulsalze.

§. 572. Man kennt nur eine geringe Zahl von Salzen, deren Base Zinnoxydul ist. Man erhält schwefelsaures Zinnoxydul durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme mittelst frisch bereitetem noch feuchtem Zinnoxydul. Das Zinnoxydul löst sich in der Säure und es scheidet sich beim Erkalten schwefelsaures Zinnoxydul $SnOSO^3$ in Gestalt kleiner Krystallblättchen ab. Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser leicht unverändert auf; allein die Wärme zersetzt es in ihrer Lösung unter Ausscheidung eines basischen Salzes. Das schwefelsaure Zinnoxydul bildet mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, welche beständiger sind, als das einfache schwefelsaure Zinnoxydul; man kann sie krystallisirt erhalten.

Salze, in denen Zinnsäure und Metazinnsäure die Rolle der Base spielen.

§. 573. Die Metazinnsäure verbindet sich mit concentrirten Säuren und die Zinnsäure löst sich selbst in schwachen Säuren auf. Es bilden sich auf diese Weise wirkliche Salze, in welchen die Zinnsäuren die Stelle einer Base vertreten, allein diese Salze sind bis jetzt noch zu wenig untersucht und wir haben keinen Grund, länger bei ihnen zu verweilen.

Verbindung des Zinns mit dem Schwefel.

§. 574. Das Zinn bildet mit dem Schwefel zwei Verbindungen: Die erstere SnS entspricht dem Zinnoxydul, die zweite SnS^2 entspricht der Zinnsäure.

Einfach-Schwefelzinn wird durch Glühen eines Gemenges von Zinnfeile und Schwefel in einem Schmelztiegel erhalten. Man muß das Product der ersten Glühung pulverisiren und mit einer neuen Quantität Schwefel erhitzen; man erhält auf diese Weise eine tiefdunkelgraue Masse von großblättriger krystallinischer Structur und lebhaftem Glanze. Man kann dieses Schwefelzinn auch wasserhaltig niederschlagen, wenn man einen Strom gasförmiger Schwefelwasserstoffsäure durch eine Lösung von Zinnchlorür leitet. Der Nieder-

schlag ist dunkelbraun, beinahe schwarz. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst Einfach-Schwefelzinn unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; allein die Gegenwart eines geringen Ueberschusses einer Säure in der verdünnten Lösung eines Zinnsalzes verhindert die vollständige Fällung des Salzes durch Schwefelwasserstoff nicht.

Zinnchlorid $SnCl^2$ gibt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von gewässertem Zinnsulphid (Zweifach-Schwefelzinn) SnS^2. Läßt man Schwefelwasserstoffgas und Dämpfe von wasserfreiem Zinnchlorid durch eine dunkelrothglühende Röhre streichen, so scheidet sich wasserfreies Zinnsulphid in Gestalt sehr glänzender Krystalllamellen von goldgelber Farbe aus. Man stellt dieses krystallinische Zinnsulphid im Großen auch auf trockenem Wege dar und verwendet dasselbe unter dem Namen Musivgold zum Bronziren des Holzes. Das Musivgold wird auf folgende Weise dargestellt: Man bildet ein Amalgam von 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber, dieses Amalgam wird in einem Mörser gepulvert, mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak vermischt. Man erhitzt das Gemenge in einem langhalsigen Kolben auf einem Sandbade, dessen Temperatur man nach und nach bis zum Rothglühen steigert. Schwefel, Salmiak, Schwefelquecksilber und Zinnchlorür concentriren sich nach und nach an der obern Wandung und im Halse des Kolbens, während das Musivgold in Gestalt einer goldfarbigen leichten Masse, welche aus einer Unzahl kleiner Krystallblättchen besteht, auf dem Boden der Retorte zurückbleibt. Die Theorie dieser Operation ist ziemlich verwickelt. Das Zinn ist fein zertheilt und verwandelt sich in einer nicht eben hohen Hitze schon in Zinnsulphid; allein dieses Zinnsulphid ist amorph und erscheint nicht in Gestalt kleiner Flitter, welche das Musivgold zur Anwendung fähig machen. Erhitzt man mehr, so verliert das Zinnsulphid die Hälfte seines Schwefels und geht in Zinnsulphuret (Einfach-Schwefelzinn) über. Der Salmiak, welchen man diesem Gemenge zusetzt, verhindert jene zu hohe Temperaturerhöhung, indem er sich noch vor der Rothglühhitze verflüchtigt und dabei eine beträchtliche Menge latenter Wärme absorbirt; er erleichtert zugleich die Sublimation und folglich auch die Krystallisation des Musivgoldes, welches durch diesen Dampf mit fortgeführt wird.

Verbindung des Zinns mit dem Chlor.

§. **575.** Das Zinn bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen: Zinnchlorür SnCl, welches dem Zinnoxydul entspricht und Zinnchlorid $SnCl^2$, welches der Zinnsäure analog zusammengesetzt ist. Man erhält Zinnchlorür durch Auflösen von metallischem Zinn in siedender concentrirter Chlorwasserstoffsäure; die Auflösung erfolgt unter Wasserstoffgasentwickelung. Die Flüssigkeit gibt beim Verdampfen Krystalle, welche nach der Formel SnCl + 2HO zusammengesetzt sind; man bereitet dieses Salz im Großen für den Gebrauch in Färbereien.

Das Zinnchlorür löst sich unverändert in einer geringen Menge Wasser auf; durch eine große Menge Wasser wird es zersetzt, wobei sich ein unlösliches Zinnoxychlorür SnCl + SnO ausscheidet.

Das Zinnchlorür zieht sehr begierig Sauerstoff an, es absorbirt dieses Gas sehr schnell an der Luft und entzieht einer großen Menge von Oxyden Sauerstoff, indem es dieselbe auf eine niedrigere Oxydationsstufe oder selbst in den metallischen Zustand zurückführt. Es schlägt aus ihren Lösungen leicht Quecksilber und Silber metallisch nieder und reducirt Eisenoxyd, so wie Kupferoxyd CuO zu Oxydulen.

§. **576.** Das Zinnchlorid wird durch Behandlung des Zinns mit überschüssigem Chlor erhalten. Die Verwandtschaft beider Körper ist so groß, daß Zinnfeile Feuer fängt, wenn man dieselbe in ein mit trocknem Chlor gefülltes Gefäß wirft. Zu Darstellung einer gewissen Menge dieses Chlorids bringt man Zinn in eine tubulirte Glasretorte, welche mit einer gut abgekühlten Vorlage versehen ist und läßt durch den Tubulus einen Strom von trockenem Chlorgas eintreten. Das Zinn vereinigt sich augenblicklich mit dem Chlor und erhitzt man die Retorte schwach, so geht eine Flüssigkeit über, welche sich in der Vorlage concentrirt. Diese Flüssigkeit ist gewöhnlich durch etwas Chlor, welches sie gelöst enthält, gelb gefärbt; man reinigt sie davon durch Schütteln mit etwas Zinnfeile oder Zinnchlorür und destillirt sie nachher noch einmal. Man kann diesen Körper auch dadurch darstellen, daß man in einer Glasretorte ein Gemenge von 1 Th. Zinnfeile uud 5 Th. Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) erhitzt.

Das Zinnchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Dich-

tigkeit 2,28 ist; sie kocht bei 120°; ihre Dampfdichte ist 9,2. Sie stößt an der Luft weiße dicke Rauchwolken aus, welche davon herrühren, daß das wasserfreie Zinnchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dampftension besitzt, allein diese Dämpfe verbinden sich sofort mit den Wasserdämpfen der Atmosphäre, um ein Hydrat zu bilden, welches keine merkliche Tension hat und sich folglich niederschlägt. Gießt man einige Tropfen Wasser in wasserfreies Zinnchlorid, so vereinigt sich dasselbe mit dem Wasser und gibt unter starker Wärmeentwickelung Zinnchloridhydrat, welches sich in schönen Krystallen ausscheidet, die nach Formel $SnCl^2 + 5HO$ zusammengesetzt sind.

Man erhält dasselbe Zinnchloridhydrat, wenn man Zinn in Königswasser auflöst, welches Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuß enthält oder wenn man Chlor durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet. Das Zinnchloridhydrat löst sich in einer geringen Menge Wasser auf und in jeder Menge dieser Flüssigkeit, wenn dieselbe hinreichend mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Allein in reinem Wasser zersetzt sich das Zinnchloridhydrat, wenn ersteres in zu großer Menge vorhanden ist; es scheidet sich Zinnsäurehydrat aus.

Zinnsäurehydrat wird durch die Wärme zersetzt; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, während Metazinnsäure zurückbleibt. Erhitzt man Zinnchloridhydrat mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure, so verliert es sein Wasser und wasserfreies Zinnchlorid destillirt über.

Das wasserfreie Zinnchlorid war bei den Alchemisten unter dem Namen Liquor fumans Libavii bekannt.

Unterscheidungsmerkmale der löslichen Zinnverbindungen.

§. 577. Das Zinn bildet zwei Reihen löslicher Verbindungen: 1) diejenigen, welche dem Zinnoxydul SnO entsprechen, wie das Zinnchlorür und die löslichen Salze des Zinnoxyduls; 2) die Verbindungen, welche der Zinnsäure entsprechen, d. h. Zinnchlorid und die löslichen Verbindungen der Zinnsäure mit den Säuren. Diese beiden Reihen zeigen verschiedene Reactionen, welche man nothwendigerweise getrennt studiren muß.

Charaktere der Zinnoxydulsalze.

§. 578. Die Salze des Zinnoxyduls sind farblos, wenn die Säuren, welche sie enthalten, selbst farblos sind; sie röthen alle Lackmustinctur ziemlich stark; im Allgemeinen lösen sie sich in geringer Menge Wasser auf, zersetzen sich aber, wenn man sie mit größern Mengen Wasser behandelt und bilden dabei einen weißen Niederschlag, welcher gewöhnlich aus einem basischen Salze besteht. Man vermeidet die Bildung derartiger Niederschläge durch Zusatz einer geringen Menge Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser.

Kaustische Alkalien schlagen weißes Oxydulhydrat nieder, welches sich im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst; läßt man aber die Flüssigkeit sieden, so scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul in Gestalt eines schwarzen Pulvers aus. Ammoniak erzeugt ebenfalls einen weißen Niederschlag, allein derselbe ist in Ueberschuß von Ammoniak unlöslich.

Kohlensaure Alkalien geben ebenfalls einen weißen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Der weiße Niederschlag wird schwarz, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt.

Schwefelwasserstoff schlägt die Zinnoxydulsalze tief dunkelbraun nieder; die Sulphhydrate der Alkalien geben einen schmutzig weißen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst.

Kaliumeisencyanür gibt einen weißen Niederschlag.

Die Quecksilbersalze werden durch Zinnoxydulsalze reducirt, es bildet sich ein grauer Niederschlag von fein zertheiltem metallischem Quecksilber, welcher sich durch Umrühren zu Quecksilbertröpfchen vereinigt.

Goldchlorid gibt einen purpurfarbigen Niederschlag in verdünnten Lösungen von Zinnoxydulsalzen. Der Niederschlag ist braun, wenn die Lösungen concentrirter sind.

Ein Eisen- oder Zinkstreifen schlägt das Zinn in Gestalt kleiner grauer Krystallflittern nieder, welche unter dem Polirstahl die gewöhnliche Farbe und den Glanz des Zinnes annehmen.

Charaktere der löslichen Zinnverbindungen, welche der Zinnsäure entsprechen.

§. 579[a]. Die Charaktere, welche wir jetzt angeben, beziehen sich alle auf das Zinnchlorid, welches die einzige lösliche Verbindung ist, die der Zinnsäure entspricht und genauer bekannt ist.

Das Zinnchlorid zeigt in seinen Lösungen immer eine starksaure Reaction; sie zersetzt sich durch viel Wasser und bildet einen weißen Niederschlag, Zinnsäurehydrat.

Kali, Natron und Ammoniak erzeugen einen weißen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sie keinen schwarzen Niederschlag aus, wie dies bei den Zinnoxydulverbindungen der Fall ist.

Kohlensaure Alkalien geben unter Entwickelung von Kohlensäure einen weißen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder löst und beim Sieden nicht schwarz wird.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich aber erst nach Verlauf einiger Zeit bildet.

Schwefelwasserstoff gibt einen schmutziggelben Niederschlag, welcher ebenfalls erst nach einiger Zeit entsteht. Die Sulphhydrate der Alkalien geben denselben gelben Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst.

Goldchlorid erzeugt in einer Lösung von Zinnchlorid keinen Niederschlag. Diese Reaction unterscheidet das Zinnchlorid sehr bestimmt von den Zinnoxydulverbindungen. Das Zinnchlorid schlägt Quecksilber aus den Auflösungen des letzteren nicht metallisch nieder.

Durch Eisen und Zink wird Zinn metallisch ausgeschieden.

Der Zinnhüttenprozeß.

§. 579[b]. Das einzige Zinnerz ist das Zinnbioxyd (§. 571), welches sich in granitischen Gebirgen gangartig ausgeschieden findet, oder im Sande, welcher von granitischen Gebirgsmassen abstammt, in zerstörten Krystallüberresten auftritt. Die vorzüglichsten Lager-

stätten befinden sich in Sachsen, Böhmen, England und Indien. Der zinnhaltige Sand wird zunächst mechanischen Vorbereitungsarbeiten unterworfen, welche hauptsächlich in Waschen bestehen und den Zweck haben, die Gangmasse, welche ein viel geringeres spezifisches Gewicht als das Erz hat, von letzterem zu entfernen. Das Erz wird hierauf in einem niedrigen Schachtofen geschmolzen, in welchen ein Gebläse mündet; Kohlen wechseln mit Erzlagen, wie dies gewöhnlich bei der Beschickung der Schachtöfen der Fall ist. Das Zinnoxyd wird durch Kohle reducirt; es entwickelt sich Kohlenoxydgas, und metallisches Zinn so wie geschmolzene Gangmasse fließen in eine vor dem Ofen angebrachte Vertiefung. Man hebt die schnell erkaltende Gangmasse ab und schöpft das Metall mit Kellen, um es in prismatische Blöcke zu gießen.

IX. Blei.

Aequivalent = 1294,5.

§. 580. Das Blei, wie es im Handel vorkommt, ist häufig sehr rein; man erkennt dies an der großen Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, welche es in diesem Zustande besitzt. Man erhält chemisch reines Blei, wenn man in einem Kohlentiegel Bleioxyd, wie man es durch Glühen von krystallisirtem salpetersaurem Bleioxyd darstellt, in der Hitze behandelt. Das Blei ist ein graublaues Metall, welches auf frischer Schnittfläche einen lebhaften Metallglanz besitzt. Seine Dichtigkeit ist 11,445.

Das Blei ist sehr weich, man kann es leicht mit dem Messer schneiden und es hinterläßt auf dem Papier einen grauen metallischen Strich. Es ist schon in der Kälte sehr geschmeidig und kann zu dünnen Platten ausgeschlagen, so wie in feinen Draht ausgezogen werden. Dieser Draht ist äußerst biegsam; man kann Knoten mit demselben wie mit Bindfaden knüpfen, sie haben jedoch nur geringe Festigkeit; ein Draht von zwei Meter Durchmesser reißt bei einer Belastung von 9 Kilogramm.

Das Blei schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 335° und stößt in Rothglühhitze deutlich Dämpfe aus. Seine Flüchtigkeit ist jedoch nicht groß genug, um destillirt werden zu können.

Das Blei läuft schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Luft trübe an, allein es bildet sich in diesem Falle nur eine sehr dünne Lage auf seiner Oberfläche, welche man für Bleisuboxyd Pb^2O ansieht. Wenn man aber Blei in Berührung mit der Luft geschmolzen erhält, so oxydirt es sich schnell. In den ersten Augenblicken bedeckt es sich mit einer irisirenden Haut, welche sich bald in ein gelbliches Pulver verwandelt. Die Oxydation schreitet sehr rasch in der Rothglühhitze vorwärts; das Bleioxyd PbO kommt ins Schmelzen und man muß, um die Oxydation nicht zu unterbrechen, das geschmolzene Oxyd wegfließen lassen.

Das Blei oxydirt sich in Berührung mit feuchter Luft und sauren Dämpfen. Die schwächsten Säuren, z. B. Kohlensäure ꝛc. leiten seine Oxydation ein. Selbst das destillirte Wasser spielt in diesem Falle die Rolle einer Säure in Folge seiner großen Verwandtschaft zum Bleioxyd. Taucht man einen Bleistreifen in Berührung mit Luft in Wasser, so bedeckt sich dasselbe mit einer weißen Haut, mit Oxydhydrat oder basisch kohlensaurem Bleioxydhydrat, welches oft unter der Loupe erkennbare kleine Krystallflimmer bildet. Das Wasser enthält alsdann selbst so viel Bleioxydhydrat aufgelöst, daß Schwefelwasserstoff eine Schwärzung desselben hervorruft. Es reicht das Vorhandensein einer geringen Menge irgend eines Salzes, vorzüglich schwefelsauren Kalks hin, um die Oxydation des Bleies nicht mehr stattfinden zu lassen. Dieses erklärt, weshalb wir diese Erscheinung der Oxydation des Bleies nicht in unsern Quell- und Brunnenwasser beobachten, welches durch bleierne Röhrenleitung fließt.

Das Blei wird durch concentrirte kochende Chlorwasserstoffsäure sehr schwach angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht auf das Blei ein, wenn die Luft abgeschlossen ist; concentrirte Schwefelsäure greift das Blei in der Wärme an, es entwickelt sich schwefligsaures Gas und das Blei wird in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt. Salpetersäure ist ein besseres Lösungsmittel für das Blei; sie greift dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von gelblichrothen Dämpfen an, es bildet sich salpetersaures Bleioxyd, welches löslich ist.

Verbindungen des Bleis mit dem Sauerstoff.

§. 581. Wir kennen drei bestimmte Verbindungen des Bleis mit dem Sauerstoff:

Bleisuboxyd Pb^2O;

Bleioxyd PbO;

Bleibioxyd PbO^2 oder Bleisäure.

Außerdem verbinden sich das Bleioxyd und die Bleisäure in mehreren Verhältnissen und bilden intermediäre Oxyde, zu welchen z. B. die Mennige gehört.

Bleisuboxyd Pb^2O.

§. 582. Das Bleisuboxyd ist ein schwarzes Pulver, welches man erhält, wenn man oxalsaures Bleioxyd in einem Oel- oder Metallbade einer Temperatur von 300° aussetzt, solange noch eine Gasentwickelung stattfindet. Dieses Gas ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(PbO.C^2O^3) = Pb^2O + 3CO^2 + CO.$$

Das Bleisuboxyd zersetzt sich bei Behandlung mit schwachen, selbst verdünnten Säuren in Bleioxyd PbO, welches sich auflöst und in metallisches Blei. Eine Temperatur über 400° bewirkt sofort dieselbe Zersetzung; die geglühte Masse gibt an metallisches Quecksilber Blei und an Zuckerwasser Bleioxyd ab.

Wird Bleisuboxyd an der Luft erhitzt, so fängt es wie Zunder zu glimmen an und verwandelt sich dabei in Bleioxyd PbO.

Bleioxyd PbO.

§. 583. Man erhält Bleioxyd durch Glühen von salpeter- oder kohlensaurem Bleioxyd in Gestalt eines gelben Pulvers. Dieses Pulver schmilzt in der Rothglühhitze und gibt nach dem Erkalten eine Masse von krystallinisch-blättrigem Gefüge. Man hat das geschmolzene Bleioxyd mit dem Namen Bleiglätte und das pulverförmige Massicot benannt. Schmilzt man Bleiglätte in einem irdenen Schmelztiegel, so wird die Masse des letzteren stark angegriffen. Das Bleioxyd verbindet sich mit der Kieselsäure und der

Tiegel wird nach kurzer Zeit durchlöchert. Man erhält Bleioxydhydrat, wenn man Ammoniak in die kalte Lösung eines Bleisalzes gießt. Der weiße Niederschlag, welcher sich bildet, löst sich leicht in einer Auflösung von Kali, Natron und Ammoniak. Verdampft man die Flüssigkeit, so scheidet sich das Bleioxyd im wasserfreien Zustande in Gestalt gelbbrauner Flitter aus, welche der Bleiglätte sehr ähnlich sind.

Das Bleioxyd spielt gegen kräftige Basen die Rolle einer wirklichen Säure; seine Lösungen in den Alkalien muß man als Salzlösungen betrachten. Man hat selbst eine krystallisirte Verbindung des Bleioxyds mit Kalk erhalten. Man wendet bisweilen eine Auflösung von Bleioxyd in Kalkwasser zum Schwarzfärben der Haare an. Dies beruht auf der Eigenschaft des Bleioxyds, auf den Schwefel, welcher in den organischen Substanzen ist, zu reagiren und Bleisulphuret zu bilden, welches bekanntlich eine schwarze Farbe besitzt. Man bedient sich ebenfalls der Bleioxydkalklösung zur Färbung des künstlichen Schildpattes.

Bleibioxyd oder Bleisäure PbO^2.

§. 584. Das Bleisuperoxyd führt seiner Farbe wegen bisweilen auch den Namen braunes Bleioxyd und wird durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure erhalten; diese Säure löst das Bleioxyd aus der Mennige auf und läßt das Bleisuperoxyd in Gestalt eines braunen Pulvers zurück. Man muß die Salpetersäure mehreremal erneuern, bis dieselbe kein Bleioxyd mehr aufnimmt; man trocknet hierauf das Bleisuperoxyd in einer Temperatur unter 100°.

Das Bleisuperoxyd wird durch die Wärme leicht zersetzt; es verliert die Hälfte seines Sauerstoffs und verwandelt sich dabei in Bleioxyd. Die Bleisäure verbindet sich nicht mit den Säuren; sie gibt die Hälfte ihres Sauerstoffs an diejenigen Säuren ab, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, wodurch alsdann Bleioxydsalze gebildet werden. Sie absorbirt sehr energisch und unter Temperaturerhöhung schweflige Säure, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd bildet. Man bedient sich bisweilen dieser Eigenschaft des braunen Bleioxydes,

um das Gas der schwefligen Säure aus einem Gasgemische abzuscheiden.

Das Bleisuperoxyd verbindet sich dagegen sehr gut mit den Basen, weshalb es auch den Namen Bleisäure führt; es bildet mehrere krystallisirbare Salze.

Intermediäre Bleioxyde, Mennige.

§. 585. Erhitzt man bei Berührung mit der Luft und in nicht zu hoher Temperatur fein gepulvertes Bleioxyd oder Massicot, so absorbirt dasselbe Sauerstoff und verwandelt sich dabei in ein schön orangerothes Pulver, Mennige genannt. Diese Substanz zeigt eine veränderliche Zusammensetzung, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit geröstet wurde; setzt man das Rösten fort, bis keine Gewichtszunahme der Mennige mehr stattfindet, so entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $2PbO + PbO^2$. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Bleioxyd mit der Bleisäure mehrere bestimmte Verbindungen eingehen kann. Die Mennige darf in der That nicht als ein eigenthümliches Bleioxyd angesehen werden; sie verhält sich in allen ihren chemischen Reactionen wie eine Verbindung der Bleisäure und des Bleioxyds. Behandelt man sie mit einer Säure, z. B. mit Salpeter- oder Essigsäure, so löst sich Bleioxyd auf und Bleisäure wird frei; nach dieser Methode stellt man gewöhnlich die Bleisäure dar.

In der Fabrikation des Krystallglases wird eine große Menge Mennige gebraucht. Zur Darstellung der Mennige im Großen oxydirt man Massicot in einem Reverberirofen bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigen darf. Man stellt auch Mennige durch Zersetzung von Bleiweiß oder kohlensaurem Bleioxyd mittelst der Wärme bei Luftzutritt dar. Diese Mennige hat eine blassere Farbe als die gewöhnliche Mennige und führt den Namen orangefarbene Mennige.

Bleioxydsalze.

§. 586. Das Bleioxyd ist die einzige Oxydationsstufe des Bleis, welche gegen Säuren die Rolle einer Base spielt. Es ist eine energische Base, deren Verwandtschaft zu den Säuren kaum

geringer ist, als die des Baryts und des Kalks. Sie zeichnet sich unter den metallischen Basen durch ihr Bestreben, basische Salze zu bilden, aus, welche sehr häufig alle Charaktere bestimmter chemischer Verbindungen zeigen. Bisweilen sind diese basischen Salze löslich und bläuen alsdann geröthetes Lackmuspapier. Die Bleisalze sind giftig; in kleinen Dosen genommen, erzeugen sie Leibschmerzen und Kolik. Die Bleiarbeiter und vorzüglich die Lackirer, welche viel Bleiweiß verarbeiten, sind der Bleikolik sehr ausgesetzt. Als beste Gegenmittel gegen derartige Bleivergiftungen sind Getränke anzusehen, welche mit einer Spur Schwefelsäure oder etwas schwefelsaurem Natron versetzt sind, damit das Bleioxyd in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werde.

§. 587. Das schwefelsaure Bleioxyd ist ein im Wasser unlösliches Salz; man erhält es sehr leicht durch Zusatz von einem schwefelsauren Alkali in die Lösung eines Bleisalzes. Eine große Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd wird in den Färbereien bei Zersetzung der schwefelsauren Thonerde mittelst essigsaurem Bleioxyd zur Darstellung einer Lösung von essigsaurer Thonerde als Nebenproduct erhalten. Schwefelsaures Bleioxyd.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist in reinem Wasser beinahe unlöslich; es löst sich aber in sauren Flüssigkeiten und besonders in überschüssiger Schwefelsäure; concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt das schwefelsaure Bleioxyd, vorzüglich in der Siedehitze, und verwandelt es in kleine krystallinische Flitter von Chlorblei. Diese Einwirkung zeigt, daß in einer Flüssigkeit, welche einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure enthält, das Chlorblei löslicher ist, als das schwefelsaure Bleioxyd.

Durch Erhitzen wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht zersetzt; es ist unter den schwefelsauren Salzen der vierten Klasse der Metalle, mit welcher wir uns jetzt beschäftigen, das einzige schwefelsaure Salz, welches diese Beständigkeit besitzt. Das schwefelsaure Bleioxyd wird leicht durch Kohle zersetzt; die Producte der Zersetzung hängen von der Temperatur und dem Verhältniß der zugesetzten Kohle ab. Setzt man einen Ueberschuß von Kohle hinzu, so verwandelt sich das schwefelsaure Bleioxyd bei raschem Erhitzen in Schwefelblei PbS; bei lang-

sam gesteigerter Hitze entwickelt sich viel schweflige Säure, und es bildet sich ein basisches Schwefelblei Pb^2S (Halbschwefelblei). Setzt man genau um so viel Kohle hinzu als gerade nöthig ist, um die Schwefelsäure in schweflige Säure zu verwandeln und das Bleioxyd zu reduciren, so erhält man vollkommen reines metallisches Blei. Setzt man aber blos die Hälfte der Menge Kohle hinzu, so bleibt Bleioxyd PbO zurück.

Erhitzt man in einem hessischen Tiegel 1 Aequiv. schwefelsaures Bleioxyd mit 1 Aequiv. Schwefelblei, so entweicht schweflige Säure und es bleiben 2 Aequiv. metallisches Blei zurück:

$$PbO.SO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

Erhitzt man aber ein Gemenge von 2 Aequiv. schwefelsaurem Bleioxyd und 1 Aequiv. Schwefelblei, so entweicht der Schwefel ebenfalls noch vollständig als schweflige Säure; es bleibt jedoch Bleioxyd neben metallischem Blei zurück:

$$2(PbO.SO^3) + PbS = 3SO^2 + 2PbO + Pb.$$

Diese beiden Reactionen finden im Großen im Bleihüttenprozeß Anwendung.

Salpetersaures Bleioxyd.

§. 588. Man stellt dieses Oxyd durch Auflösen von Bleiglätte oder Bleiweiß in überschüssiger Salpetersäure dar. Man kann es auch durch Auflösen von metallischem Blei in Salpetersäure erhalten, wenn man letztere in Ueberschuß einwirken läßt. Die in der Wärme gesättigte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Bleioxyd ab, welche die Form regelmäßiger Octaëder zeigen. Diese Krystalle sind bald durchsichtig, bald opak, in beiden Fällen jedoch wasserfrei. Kaltes Wasser löst nur $^1/_7$ seines Gewichts salpetersaures Bleioxyd auf; in der Wärme ist es bei weitem löslicher. Das salpetersaure Bleioxyd zersetzt sich durch die Hitze in Untersalpetersäure, welche frei wird, während Bleioxyd als Rückstand verbleibt. Wir haben gesehen (§. 138), daß man sich dieser Zersetzung in den Laboratorien bedient, um Untersalpetersäure darzustellen.

Kieselsaures Bleioxyd.

§. 589. Das Bleioxyd und die Kieselsäure verbinden sich mit einander in allen Verhältnissen und bilden nach dem Schmelzen glasige Massen, welche eine gelbe Farbe besitzen, wenn ihr Bleioxydgehalt be-

trächtlich ist. Das kieselsaure Bleioxyd bildet einen Bestandtheil des Krystallglases.

§. 590. Man erhält dieses Oxyd neutral $PbO.CrO^3$ in Gestalt eines gelben Pulvers, wenn man eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali gießt. Dieses Salz findet in der Oelmalerei unter dem Namen Chromgelb Anwendung; in der Färberei wird es ebenfalls benutzt. Das neutrale chromsaure Bleioxyd findet sich in der Natur und bildet schöne rothe prismatische Krystalle, welche gelbes Strichpulver geben. Chromsaures Bleioxyd.

§. 591. Neutrales essigsaures Bleioxyd wird in großen Massen in den Färbereien verwendet. Man stellt dasselbe durch Behandeln der Glätte mit Essigsäure dar, indem man Sorge trägt, daß Essigsäure immer im Ueberschuß vorhanden ist, widrigenfalls sich basisch essigsaures Bleioxyd bildet. Die langsam abgedampfte Flüssigkeit gibt große Krystalle, welche nach der Formel $PbO.C^4H^3O^3 + 3HO$ zusammengesetzt sind. Die Lösung von essigsaurem Bleioxyd ist vollkommen neutral; sie absorbirt an der Luft ein wenig Kohlensäure; die Wandungen der Flasche bedecken sich mit einem geringen Absatz von kohlensaurem Bleioxyd, und die Lösung zeigt alsdann eine schwachsaure Reaction. Die Krystalle des neutralen essigsauren Bleioxyds verlieren ihr Wasser, sowohl im luftleeren Raume als auch durch die Wärme. Sie schmelzen anfangs in ihrem Krystallwasser, welches sie in einer Temperatur von 100° vollständig verlieren, und bei 190° kommen sie in feurigen Fluß. Erhitzt man sie mehr, so verlieren sie einen Theil ihrer Essigsäure, und es bleibt basisch essigsaures Bleioxyd $3PbO.2C^4H^3O^3$ zurück, was bei weiterem Erhitzen sich ebenfalls zersetzt. Das essigsaure Bleioxyd hat einen anfangs süßen, nachher zusammenziehend metallischen Geschmack; es löst sich in $^7/_{10}$ seines Gewichts kaltem Wasser auf. Läßt man eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer Menge Bleiglätte kochen, welche der Hälfte des im essigsauren Salze enthaltenen Bleioxyde entspricht, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen Krystalle von basisch essigsaurem Bleioxyd ausscheidet; diese Krystalle sind nach der Formel: $3PbO.2C^4H^3O^3 + HO$ zusammengesetzt. Läßt man dieselbe Lösung mit Essigsaures Bleioxyd.

einer Quantität Bleioxyd kochen, die derjenigen gleich ist, welche das neutrale essigsaure Bleioxyd enthält, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Krystalle eines noch basischeren Salzes gibt; sie sind nach der Formel: $3PbO.C^4H^3O^3+HO$ zusammengesetzt.

Läßt man endlich die Lösung des letzteren basischen Salzes mit einem Ueberschuß von Bleioxyd kochen, so erhält man eine sehr wenig lösliche Verbindung, welche sich beim Abkühlen beinahe vollständig ausscheidet; dieser Verbindung gehört die Formel: $6PbO.C^4H^3O^3$ an.

Man bedient sich in der Medicin unter dem Namen Bleiwasser (extrait de Saturne) einer Lösung basisch essigsauren Bleioxyds, welche man erhält, wenn man in $3\frac{1}{2}$ Theile Wasser 2 Theile neutrales essigsaures Bleioxyd und 1 Theil Bleiglätte auflöst. Man kann annehmen, daß diese Flüssigkeit ein Gemenge der beiden basisch essigsauren Salze $3PbO.2C^4H^3O^3+HO$ und $3PbO.C^4H^3O^3+HO$ ist. Die Lösungen dieser basischen essigsauren Bleioxyde zeigen eine stark hervortretende alkalische Reaction; sie bläuen Lackmustinctur sehr energisch. Kohlensäure zersetzt dieselbe; es scheidet sich kohlensaures Bleioxyd aus und die Flüssigkeit enthält neutrales essigsaures Bleioxyd, gemengt mit einer gewissen Quantität freier Essigsäure.

Kohlensaures Bleioxyd.

§. 592. Dieses Oxyd findet sich in der Natur krystallisirt; es bildet schöne durchsichtige Krystalle, welche sehr lebhaft glänzen. Man stellt dieses Salz durch doppelte Zersetzung dar, indem man in die Lösung eines Bleisalzes ein kohlensaures Alkali gießt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher aus neutralem kohlensaurem Bleioxyd besteht und im Wasser beinahe unlöslich ist.

Das kohlensaure Bleioxyd wird vielfach in der Oelmalerei angewendet; es führt in der technischen Sprache den Namen Bleiweiß. Das Bleiweiß wird im Großen anscheinend nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt; allein dieselben bestehen der Hauptsache nach schließlich alle in der Zersetzung von basisch essigsaurem Bleioxyd mittelst Kohlensäure; letzteres Bleisalz wird auf verschiedenen Wegen erhalten. Die eine dieser Methoden führt den Namen Verfahren von Clichy, weil es in Clichy bei Paris zuerst angewendet wurde; es besteht darin, Glätte in Essigsäure zu lösen, um eine Lösung eines basisch essigsauren Salzes zu erhalten, welche eine große

Menge Bleioxyd enthält. Diese Lösung wird mittelst Kohlensäure zersetzt. Das sämmtliche Bleioxyd wird als kohlensaures Bleioxyd gefällt, und die Flüssigkeit enthält die ganze Essigsäure in Lösung. Man bedient sich derselben, um eine neue Menge Bleioxyd zu lösen, deren Lösung wiederum der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wird. Ein und dieselbe Menge Essigsäure kann also zur Bildung einer unbestimmt großen Menge von Bleioxyd dienen; allein in der Wirklichkeit geht immer eine gewisse Menge Essigsäure bei der Arbeit verloren, und man muß bei jeder neuen Operation jedesmal noch etwas Essigsäure hinzugießen.

In England begnügt man sich, mit Essigsäure oder mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd befeuchtete Glätte einem Strome von Kohlensäure auszusetzen. In sehr wenig Zeit verwandelt sich die Glätte völlig in kohlensaures Bleioxyd.

Den größten Theil des Bleiweißes, welcher in Frankreich verbraucht wird, erzeugt man im Depart. du Nord, nach einer Methode, welche zuerst in Holland aufkam und mit vollem Rechte das holländische Verfahren genannt wurde. Man rollt Bleiplatten von 0,12 bis 0,15 Meter Breite 0,6 bis 1 Meter Länge spiralförmig zusammen; jede dieser Rollen *Z* (Fig. 132) wird in einem glasirten irdenen Topf einige Centimeter über seinem Boden auf zwei kleine Vorsprünge *b b* gestellt, auf welchen sie sicher ruht. Jeder Topf enthält eine kleine Menge Essig von geringer Qualität, welchen man aus saurem Biere dargestellt hat, und ist mit einer Bleischeibe *m n* unvollkommen verschlossen. Man stellt eine große Zahl dieser Töpfe reihenförmig übereinander und füllt die Zwischenräume mit Pferdemist aus. Jede Reihe wird mit etwas Stroh bedeckt, und hierauf eine zweite Reihe gestellt, so daß 5 bis 6 Reihen solcher Töpfe gewissermaßen in einem Bette von Pferdemist übereinander lagern. Endlich bedeckt man das Ganze mit einer Schicht Mist, welche von Außen durch Planken zusammengehalten wird, so daß der Luft nur ein langsamer Zutritt zu der Masse gestattet ist.

Fig. 132.



Der Essig in den Töpfen stößt Wasser und essigsaure Dämpfe aus. Das Blei, auf diese Weise gleichzeitig mit diesen Dämpfen

und mit Luft in Berührung gebracht, oxydirt sich sehr schnell an der Oberfläche und bedeckt sich mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Andererseits entwickelt der gährende Mist Kohlensäure, wobei die Temperatur in seinem Innern so erhöht wird, daß die Entwickelung von sauren Dämpfen immer reichlicher und reichlicher wird. Die Kohlensäure zersetzt das basische essigsaure Bleioxyd und verwandelt es in kohlensaures Bleioxyd; die frei gewordene Essigsäure leitet die Bildung einer neuen Menge basisch essigsauren Bleioxyds ein, welches sich wiederum in kohlensaures Bleioxyd zersetzt u. s. w. Nach Verlauf von etwa 14 Tagen ist die Operation fertig, und die Bleiplatten, womit die Töpfe bedeckt waren, haben sich völlig in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt. Die Bleirollen sind mehr oder weniger stark angegriffen; man rollt sie ab und klopft sie, damit das kohlensaure Bleioxyd abfalle, worauf sie von Neuem in die Töpfe eingelegt werden, bis sie sich vollständig in kohlensaures Bleioxyd verwandelt haben. Das Bleiweiß wird fein gemahlen und durch Schlemmen gereinigt; der feuchte Schlamm wird in poröse Thongefäße gebracht und darin getrocknet.

Unterscheidungsmerkmale der Bleisalze.

§. 593. Die neutralen Salze des Bleioxydes sind farblos, wenn die Säure selbst farblos ist; die basischen Salze hingegen erscheinen sehr häufig gelblich gefärbt. Die löslichen Bleisalze haben einen süßen Geschmack.

Kaustisches Kali und Natron geben in der Kälte weiße Niederschläge von Bleioxydhydrat, welche sich in einem Ueberschuß des alkalischen Fällungsmittels wieder auflösen.

Die kohlensauren Alkalien erzeugen einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder auflöst.

Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, welcher sich auch dann bildet, wenn die Flüssigkeit einen großen Ueberschuß von Säure enthält. Die Sulphide der Schwefelalkalien erzeugen denselben Niederschlag, welcher sich ebenfalls nicht in einem Ueberschuß des Fällungsmittels löst.

Die Auflösungen der Bleisalze geben mit löslichen schwefel-

sauren Salzen einen weißen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, und welchen man anfangs leicht mit schwefelsaurem Baryt verwechseln kann; allein er unterscheidet sich leicht von letzterem, indem er sich durch Schwefelwasserstoff schwärzt.

Kaliumeisencyanür fällt die Bleisalze weiß.

Gießt man in eine wenig concentrirte heiße Lösung eines Bleisalzes Chlorwasserstoffsäure oder eine lösliche Chlorverbindung, so erhält man einen weißen Niederschlag von Chlorblei, welcher sich beim Abkühlen in kleine krystallinische Lamellen von charakteristischem Ansehen verwandelt. Nimmt man anstatt einer Chlorverbindung eine Jodverbindung, so erhält man goldgelbe Flitter von Jodblei, welche ebenfalls sehr charakteristisch sind.

Das Eisen so wie Zink und Zinn fällen das Blei aus seinen Auflösungen im metallischen Zustande.

Die Bleisalze sind endlich sehr leicht vor dem Löthrohre zu erkennen, da sie mit etwas Soda auf Kohle in der Reductionsflamme Kügelchen von metallischem Blei geben, welche leicht an ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erkannt werden.

Verbindung des Blei's mit dem Schwefel.

§. 594. Das Einfach-Schwefelblei PbS, welches dem Bleioxyde PbO entspricht, findet sich in der Natur in Gestalt deutlich ausgebildeter cubischer Krystalle, welche einen lebhaften Glanz und frisch bleigraue Farbe besitzen. Die Mineralogen bezeichnen dieses Schwefelblei mit dem Namen Bleiglanz. Der Bleiglanz ist das gewöhnlichste aller Bleimineralien; es ist auch das wichtigste, denn ihm verdankt beinahe alles Blei, welches sich im Handel findet, seine Existenz. Man kann dieses Bleisulphuret auf directem Wege künstlich erhalten, wenn man Bleigranalien mit Schwefel zusammenschmilzt. Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt unter lebhaftem Aufglühen. Um jedoch das Sulphuret rein zu erhalten, muß man das Product der ersten Schmelzung pulvern und zum zweiten Male mit Schwefel schmelzen. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung eines Bleisalzes, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher aus fein zertheiltem Bleisulphuret besteht.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothglühhitze; erfolgt die Abkühlung sehr langsam, so besitzt die Masse nach dem Erstarren eine krystallinische Textur, in welcher man leicht cubische Spaltbarkeit nachweisen kann. Das Schwefelblei ist etwas flüchtig; man kann es in einer Porzellanröhre sublimiren, wenn man die Flüchtigkeit durch einen indifferenten Gasstrom erhöht. Die kälteren Theile der Röhre bedecken sich alsdann mit kleinen cubischen Krystallen von Schwefelblei, welche sich durch ihren schönen Glanz auszeichnen.

Das Schwefelblei röstet leicht in Berührung mit der Luft; die Röstpruducte sind verschieden nach der Temperatur, als auch nach der Art und Weise, wie die Arbeit geleitet wird. Gewöhnlich bildet sich viel schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd, man kann jedoch auch viel metallisches Blei erhalten; wir haben nämlich gesehen (§. 587), daß man durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Aequiv. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aequiv. Schwefelblei unter Entwickelung von schwefliger Säure 2 Aequiv. metallisches Blei erhält. Wenn man ferner ein Gemenge aus 1 Aequiv. Schwefelblei und 2 Aequiv. Bleioxyd erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure und man erhält 3 Aequiv. metallisches Blei:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2;$$

es ist aber leicht einzusehen, daß diese verschiedenen Zersetzungen beim Rösten des Schwefelbleies gleichzeitig eintreten können.

Das Schwefelblei wird weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch durch Chlorwasserstoffsäure merklich angegriffen, concentrirte kochende Schwefelsäure verwandelt das Schwefelblei unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd. Die Salpetersäure greift selbst in verdünntem Zustande den Bleiglanz leicht an. Ist die Säure mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, so scheidet sich Schwefel aus, während das Blei als salpetersaures Bleioxyd gelöst bleibt. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Bleisulphuret in schwefelsaures Bleioxyd. Mittelmäßig verdünnte Salpetersäure endlich verwandelt einen großen Theil des Schwefelblei's in schwefelsaures Bleioxyd; der Rest des Schwefelblei's gibt freien Schwefel und Blei, welches sich als salpetersaures Bleioxyd löst.

Erhitzt man 1 Aequiv. Schwefelblei mit 1 Aequiv. metallischem Blei, so erhält man ein basisches Bleisubsulphuret Pb^2S, welches bei der Bleihüttenarbeit beständig auftritt und unter dem Namen Bleistein hinlänglich bekannt ist. Das Bleisulphuret scheint selbst mit bedeutenderen Mengen Blei sich verbinden zu können.

Verbindung des Blei's mit dem Chlor.

§. 595. Das Blei wird sehr leicht von dem Chlor angegriffen; man kennt jedoch nur eine einzige Verbindung des Chlors mit dem Blei: Chlorblei PbCl. Man erhält sehr leicht Chlorblei durch Erhitzen von Bleiglätte in Chlorwasserstoffsäure; die Bleiglätte verwandelt sich in ein weißes krystallinisches Pulver, welches bald aus kleinen spitzigen Krystallen, bald aus dünnen Flittern besteht. Dieses Chlorblei ist wenig löslich im Wasser, besonders wenn man sich des kalten Wassers bedient. Das Chlorblei schmilzt noch vor der Rothglühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer hornartigen Masse, welche sich mit dem Messer schneiden läßt. Man kann das Chlorblei durch doppelte Zersetzung erhalten, wenn man Kochsalzlösung in die concentrirte Lösung eines Bleisalzes gießt.

Das Chlorblei kann sich mit dem Bleioxyd in mehreren Verhältnissen verbinden, man erhält Oxychlorüre, welche leicht nach dem Schmelzen krystallisiren. Diese Oxychlorüre besitzen eine schöne gelbe Farbe; sie finden in der Malerei unter dem Namen Mineralgelb, Casseler Gelb, Turners-Gelb Anwendung.

Verbindung des Blei's mit dem Jod.

§. 596. Gießt man in eine warme und hinlänglich verdünnte Lösung eines Bleisalzes Jodkalium, so scheidet die Flüssigkeit beim Erkalten gelbe Krystallflitter von Jodblei PbJ aus, welche einen lebhaften Goldglanz besitzen.

Bleilegirungen.

§. 597[a]. Das Blei bildet mehrere in den Künsten und Gewerben anwendbare Legirungen. Die hauptsächlichsten derselben

sind: Buchdruckerletternmetall aus Blei und Antimon zusammengesetzt, Blei- und Zinn-Compositionen, deren man sich zum Löthen und zur Fabrikation zinnerner Geräthschaften bedient.

Die Legirung, deren man sich zur Darstellung von Lettern bedient, entspricht in ihrer Zusammensetzung beinahe der Formel Pb^2Sb; sie besteht aus:

Blei	76,2
Antimon	23,8
	100,0

Man setzt derselben bisweilen eine geringe Menge Wismuth hinzu.

Das Blei läßt sich leicht in allen Verhältnissen mit dem Zinn legiren. Die Schmelzbarkeit dieser Legirungen variirt wesentlich nach den Verhältnissen, in welchen beide Metalle mit einander verbunden sind.

Reines Blei		schmilzt bei . .	335°
die Legirung	Pb^3Sn	„ „ . .	289
„ „	$Pb\,Sn$	„ „ . .	241
„ „	$Pb\,Sn^2$	„ „ . .	196
„ „	$Pb\,Sn^3$	„ „ . .	186
„ „	$Pb\,Sn^4$	„ „ . .	189
„ „	$Pb\,Sn^5$	„ „ . .	194
reines Zinn		„ „ . .	225

Die am leichtesten schmelzbare Legirung entspricht also der Formel $Pb\,Sn^3$; sie schmilzt bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als die, in welcher das am leichtesten schmelzbare beider Metalle schmilzt. Diese Legirungen (§. 267) scheiden sich beim Erkalten leicht aus der geschmolzenen Masse durch Seigern aus.

Zur Darstellung von zinnernen Gefäßen setzt man 12 bis 18 Procent Blei zum Zinn. Letzteres gibt dem Zinn eine größere Härte und gestattet dessen bequemere Behandlung auf der Drehbank.

Das Bleiloth besteht aus:

Blei	2 Theile
Zinn	1 „

Dieses Loth schmilzt bei 275°.

Das Schnellloth der Klempner enthält:

Blei	1 Theil
Zinn	1 „

Der Bleihüttenprozeß.

§. 597 b. Das hauptsächlichste Bleierz ist das Schwefelblei (§. 594); dasselbe befindet sich gang- und lagerförmig in ältern Gebirgsschichten. Die hüttenmännischen Operationen, mit deren Hülfe man das Blei aus dem Bleiglanz gewinnt, kann man füglich in zwei Klassen theilen:

Nach der ersten schmilzt man die Erze in einem Schachtofen mit metallischem Eisen; der Ofen, welcher seine Luft durch ein Gebläse erhält, wird abwechselnd mit einer Schicht Erz und einer Lage Kohlen beschickt. Das Eisen entzieht dem Blei allen Schwefel, bildet ein schmelzbares Schwefeleisen und läßt Blei metallisch frei werden. Diese beiden geschmolzenen Substanzen fließen in eine unter dem Ofen angebrachte Vertiefung; das Schwefeleisen erkaltet sehr bald und man entfernt es in der Form mehr oder weniger dünner Scheiben vom Blei, welches sich länger flüssig erhält; dasselbe wird mit eisernen Löffeln geschöpft und mittelst Formen entweder in Barren oder in Brote gegossen.

Die zweite Methode gründet sich auf die beiden folgenden chemischen Einwirkungen, welche wir schon oben erwähnt haben (§. 578 und 594). Schmilzt man 1 Aequiv. Schwefelblei mit 2 Aequiv. Blei zusammen, so erhält man 3 Aequiv. metallisches Blei, während 1 Aequiv. schweflige Säure frei wird:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Schmilzt man 1 Aequiv. Schwefelblei und 1 Aequiv. schwefelsaures Bleioxyd, so entwickeln sich 2 Aequiv. schweflige Säure und man erhält 2 Aequiv. metallisches Blei. Die Methode, welche auf dieses Verhalten gegründet ist und den Namen Röstarbeit führt, besteht darin, daß man den Bleiganz in einem Flammenofen röstet, bis sich eine gewisse Menge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd gebildet hat; alsdann verstärkt man das Feuer, nachdem man die

Masse innig gemengt und die Thüren verschlossen hat, welche kalte Luft während des Röstens auf die Erze zuließen. Dies ist die zweite Periode der Arbeit, während welcher das schwefelsaure Bleioxyd auf das Schwefelblei einwirkt und metallisches Blei sich ausscheidet.

Es finden sich in Frankreich nur zwei Bleihüttenwerke von erheblicher Wichtigkeit, nämlich in Poullaouen in der Bretagne und in Pont-Gibaud in der Auvergne. Der größte Theil des Blei's wird in England, Deutschland und Spanien gewonnen.

X. Wismuth.

Aequivalent = 1330,0.

§. 598. Das Wismuth*), wie es im Handel vorkommt, ist niemals vollkommen rein; da aber die fremdartigen Metalle, mit welchen es legirt ist, im Allgemeinen viel leichter oxydirbar sind, als das Wismuth, so kann man es leicht von denselben befreien, wenn man es gepulvert mit ungefähr $^1/_{10}$ seines Gewichts Salpeter in einem irdenen Schmelztiegel schmilzt. Es ist gut, die Hitze langsam bis zur Zersetzung des salpetersauren Kalis zu steigern. Die fremdartigen Metalle oxydiren sich und verbinden sich nebst einer geringen Menge Wismuth mit dem Kali, während das meiste Wismuth als geschmolzene Metallmasse sich am Boden des Tiegels befindet.

Um das Wismuth chemisch rein zu erhalten, muß man ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd mit schwarzem Fluß in einem irdenen Tiegel zusammenschmelzen.

Das Wismuth besitzt eine graulichweiße Farbe, welche zugleich etwas Roth in der Mischung hat, wie man dies deutlich erkennen kann, wenn man ein Stück Wismuth neben ein weißgraues Metall, z. B. neben Zinn, Antimon u. dergl. hält. Seine Dichtigkeit ist 9,9. Es zeigt einen großblättrigen krystallinischen Bruch, besitzt wenig Geschmeidigkeit und krystallisirt mit größter Leichtigkeit auf dem

---

*) Das Wismuth war schon bei den Alten bekannt, welche es sehr häufig mit dem Blei und mit dem Zinn verwechselten. Stahl und Dufay zeigten zuerst, daß es ein eigenthümliches Metall sei.

Wege der Schmelzung. Man erhält sehr schöne Krystalle, wenn man in einem Test (Treibscherben) oder in einer irdenen Schale einige Kilogramm käufliches Wismuth schmilzt, welches durch Schmelzen mit Salpeter und langsames Abkühlen gereinigt worden ist. Zu diesem Zweck bringt man das Schmelzgefäß auf ein heißes Sandbad, und bedeckt dasselbe mit einem Eisenblech, auf welches man einige glühende Kohlen legt. Nach Verlauf einiger Zeit durchschmilzt man mit einer Kohle die feste Decke, welche sich auf der Oberfläche des Wismuths gebildet hat und läßt die noch flüssige Masse auslaufen. Nachdem man später die feste Kruste vorsichtig weggenommen hat, sieht man eine Druse schöner Krystalle vor sich, welche nicht selten einen Durchmesser von mehreren Centimetern haben. Diese Krystalle sind Rhomboëder oder eigentlich trichterförmige vierseitige Pyramiden, analog denen des Chlornatriums (§. 418). Sie zeigen sehr schön irisirende Farben, die durch eine äußerst dünne Oxydschicht hervorgebracht werden, womit sich das Metall überzieht, wenn es noch heiß mit der Luft in Berührung kommt. Diese dünnen Häutchen sind die Ursache jenes Farbenspiels, wie es an dünnen Blättchen oder an Seifenblasen stattfindet.

Das Wismuth schmilzt bei 264° und ist in sehr hoher Temperatur flüchtig; es kann jedoch nur äußerst schwierig destillirt werden.

Das Wismuth wird von trockner Luft nicht verändert; in Berührung mit feuchter Luft bedeckt es sich in Verlauf der Zeit mit einem dünnen Oxydhäutchen. Erhitzt man es in der Luft, so brennt es mit bläulicher Flamme und stößt einen gelben Rauch aus. Das Wismuth zersetzt das Wasser nur in sehr hoher Temperatur; in der Kälte erfolgt die Zersetzung selbst in Gegenwart der kräftigsten Säuren nicht. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift das Wismuth nur schwierig an, ebenso erfolgt eine Einwirkung der Schwefelsäure auf das Wismuth nur in der Wärme, wobei die Säure concentrirt sein muß: es entwickelt sich schweflige Säure. Die Salpetersäure greift das Wismuth sehr lebhaft an und löst dasselbe sehr bald vollständig auf.

Verbindung des Wismuths mit dem Sauerstoff.

§. **599.** Das Wismuth bildet zwei Verbindungen mit dem Sauerstoff:

1) Oxyd Bi^2O^3;

2) Wismuthsäure Bi^2O^5.

Man kennt außerdem ein intermediäres Oxyd BiO^2, allein es erscheint zweckmäßiger, dieses Oxyd als eine Verbindung der beiden ersteren anzusehen und seine Formel $Bi^2O^3.Bi^3O^5$ zu schreiben.

§. **600.** Wismuthoxyd Bi^2O^3. — Das Wismuthoxyd Bi^2O^3 erhält man leicht durch Rösten des Metalls an der Luft oder besser durch Zersetzen des basisch salpetersauren Wismuthoxyds in der Hitze. Es erscheint in Gestalt eines hellgelben Pulvers, welches an der Rothglühhitze schmilzt und beim Erstarren ein dunkles gelbes Glas bildet. Dieses Glas zerfrißt leicht die irdenen Tiegel. Das Wismuthoxyd ist feuerbeständig; seine Dichtigkeit ist 8,45.

Oxydhydrat kann man leicht in Form eines weißen Pulvers erhalten, wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd durch ein Alkali oder durch Ammoniak zersetzt. Läßt man dieses Hydrat mit einer Auflösung von Kali kochen, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in ein krystallinisches gelbes Pulver, nämlich in wasserfreies Oxyd.

§. **601.** Wismuthsäure Bi^2O^5. — Die Wismuthsäure Bi^2O^5 wird dadurch dargestellt, daß man einen Strom Chlor durch eine concentrirte Lösung von Kali leitet, in welcher fein zertheiltes Wismuthoxyd suspendirt ist. Man erhält es gleichfalls, wenn man ein Gemenge von Kali und von Wismuth längere Zeit in Berührung mit der Luft erhitzt oder besser, wenn man ein Gemenge von Wismuthoxyd, kaustischem und chlorsaurem Kali glüht. Die Wismuthsäure, möge sie nach dem einen oder dem andern Verfahren dargestellt sein, enthält immer noch eine gewisse Menge Wismuthoxyd, man kann sie davon befreien, wenn man sie mit schwacher Salpetersäure behandelt, welche das Wismuthoxyd auflöst und in der Kälte keine Einwirkung auf das Wismuthoxyd ausübt. Die Wismuthsäure erscheint als hellrothes Pulver, welches leicht einen Theil seines Sauerstoffs bei einer Temperatur über 100° verliert und sich in das

intermediäre Oxyd BiO^2 verwandelt. Concentrirte Säuren zersetzen sie gleichfalls und führen dieselbe in Wismuthoxyd Bi^2O^3 über, welches sich mit der Säure verbindet.

Wismuthoxydsalze.

§. 602. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Base und fähig, mit verschiedenen Säuren krystallisirbare Salze zu bilden. Das Wasser zersetzt diese Salze in basische Salze, welche niederfallen, und in sehr saure Salze, welche aufgelöst bleiben.

§. 603. Das salpetersaure Wismuthoxyd ist das wichtigste der Wismuthsalze, man erhält es durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure. Beim Abdampfen gibt die Flüssigkeit große farblose Krystalle, welche an der Luft verfließen und nach der Formel $Bi^2O^3 . 3NO^5 + 3HO$ zusammengesetzt sind. Das salpetersaure Wismuthoxyd löst sich, ohne zersetzt zu werden, in einer geringen Menge Wasser, vorzüglich wenn man demselben einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat; allein es zersetzt sich in größeren Mengen Wasser ziemlich leicht. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, nämlich basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, welchem man den Namen Schminkweiß gegeben hat. Dieses Schminkweiß dient zum Weißfärben der Haut, leider aber ist es mit dem Uebelstande verbunden, durch Schwefelwasserstoffgas schwarz gefärbt zu werden. Salpetersaures Wismuthoxyd.

Verbindung des Wismuths mit dem Chlor.

§. 604. Das Wismuth verbindet sich direct mit dem Chlor unter Licht- und Wärmeentwickelung, wenn man das Wismuth in fein zertheiltem Zustande anwendet. Wird Wismuth in einer tubulirten Retorte erhitzt, durch welche man einen Strom von Chlorgas leitet, so destillirt Chlorwismuth über und verdichtet sich als eine leicht schmelzbare weiße Substanz. Man erhält denselben Körper, wenn man ein Gemenge aus 1 Th. metallischem Wismuth und 2 Th. Quecksilberchlorid in einer kleinen Glasretorte destillirt. Das Chlorwismuth zieht sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich dadurch in ein krystallinisches Chlorwismuthhydrat. Man

erhält dasselbe Hydrat, wenn man Wismuth in Königswasser auflöst und die Flüssigkeit verdampft. Das Chlorwismuth Bi^2Cl^3 löst sich, ohne verändert zu werden, in Wasser auf, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, allein in reinem Wasser wird es zersetzt: 1 Th. des Chlorwismuths löst sich in der freigewordenen Chlorwasserstoffsäure auf, während ein weißer Niederschlag Wismuthoxychlorür $Bi^2Cl^2 + 2(Bi^2O^3 + 3HO)$ ungelöst zurückbleibt.

Wismuthlegirungen.

§. 605. Wenn man Wismuth mit Blei und Zinn legirt, so erhält man sehr leicht schmelzbare Metallgemische, deren man sich zu Abdrücken, zur Darstellung von Cliché's bedient. Eine Legirung aus 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth schmilzt bei 933,75°; eine Legirung aus 5 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 8 Th. Wismuth schmilzt bei 98°. Vermindert man den Wismuthgehalt, so kann man Legirungen erzeugen, deren Schmelzpunkt zwischen 100 und 200° liegt. Man hat sich derartiger Legirungen bedient, um Platten oder Scheiben darzustellen, welche bei einem bestimmten Temperaturgrade schmelzen, um damit Oeffnungen an Dampfkesseln zu verschließen. Die Zusammensetzung solcher Platten ist von der Art, daß sie etwas unterhalb der dem Maximum der Tension entsprechenden Temperatur schmelzen, welche von den Dämpfen nicht überschritten werden darf. Wenn also in Folge der zu hoch belasteten Sicherheitsventile oder deren schlechter Beschaffenheit die Dämpfe dieses Maximum übersteigen, so schmelzen die Sicherheitsscheiben und gestatten dadurch den zu hoch gespannten Dämpfen den gewünschten Ausgang. Allein man sah sehr bald ein, daß dieses Sicherheitsmittel nur illusorisch sei, denn derartige Legirungen erfahren, wenn sie längere Zeit hindurch in einer Temperatur erhalten werden, welche ihrem Schmelzpunkt nahe liegt, eine Art Seigerung; es scheidet sich eine leicht schmelzbare Legirung aus, während die zurückbleibende viel geringer schmelzbar ist, als das ursprüngliche Metallgemisch. In Folge dieses Uebelstandes hat man den Gebrauch derartiger Sicherheitsscheiben wieder aufgegeben.

Unterscheidungsmerkmale der löslichen Wismuthverbindungen.

§. 606[a]. Wir haben gesehen, daß alle in einer geringen Menge Wasser lösliche Wismuthverbindungen sich zersetzen, wenn man sie mit einer größeren Menge Wasser behandelt und dabei weiße Niederschläge einer basischeren Verbindung geben; es ist also ein wichtiges Kennzeichen der Wismuthlösungen, daß sie mit viel Wasser verdünnt sich trüben.

Die kaustischen und kohlensauren Alkalien erzeugen weiße Niederschläge, welche in einem Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich sind.

Schwefelwasserstoff so wie die Sulphide der Schwefelalkalien erzeugen einen schwarzen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr auf Kohle in der Reductionsflamme sehr leicht zu metallischen Kügelchen schmilzt. Diese Kügelchen erscheinen nach dem Erkalten sehr spröde und zeigen auf ihren Bruchflächen den charakteristischen Stich ins Röthliche des metallischen Wismuths.

Der Wismuthhüttenprozeß.

§. 606[b]. Das Wismuth kommt in der Natur gediegen vor und bildet in quarzigen Gesteinsmassen Metalladern. Sachsen erzeugt die Gesammtmasse des Wismuths, welche in den Künsten und Gewerben verbraucht wird. Der Extractionsprozeß ist sehr einfach, denn man hat nur nöthig, die Erze in geschlossenen Gefäßen zu erhitzen; das Wismuth schmilzt, scheidet sich von der Gangmasse ab und fließt in den unteren Theil der Seigerungsgefäße ab.

XI. Antimon.

Aequivalent = 806,6.

§. 607. Das Antimon*), wie es im Handel vorkommt, ist sehr selten vollkommen rein; meistens enthält es geringe Mengen Eisen, Blei, Arsenik und Schwefel. Man reinigt es in den Labo-

*) Die Antimonerze waren bereits bei den Alten bekannt; allein des metallischen Antimons geschieht erst bei Basilius Valentinus Erwähnung.

ratorien dadurch, daß man es mit $1/10$ seines Gewichts Salpeter vermengt in einem irdenen Tiegel schmilzt. Das Antimon erscheint alsdann in Gestalt eines Metallkönigs von kleinblättriger krystallinischer Struktur. Die Feinheit des Korns ist ein Anzeichen der Reinheit des Antimons.

Das Antimon besitzt eine silberweiße Farbe mit einem Stich ins Blaue und lebhaften Glanz, seine Dichtigkeit ist ungefähr 6,8. Es schmilzt bei 450°. In der Weißglühhitze gibt es merkliche Dämpfe. Man kann es bei dieser Temperatur in einem Strome von Wasserstoffgas destilliren; allein die Destillation erfolgt sehr langsam, denn die Dämpfe besitzen noch eine sehr schwache Tension. Das Antimon krystallisirt sehr leicht auf dem Wege der Schmelzung. Das Bestreben des Antimons zu krystallisiren wird schon mit einer Evidenz an den Antimonmassen deutlich, welche man im Handel findet. Ihre Oberfläche zeigt sehr häufig einen schönen Stern, dessen Strahlen Farrenkrautblättern ähnlich sind. Das Antimon ist ein sehr sprödes Metall und kann in einem Mörser leicht zu feinem Pulver verwandelt werden.

Das Antimon verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft; allein in geschmolzenem Zustande oxydirt es sich sehr bald in Berührung mit der Luft. Erhitzt man es in hoher Temperatur, so brennt es mit weißer Flamme unter Verbreitung dicker Rauchwolken. Wirft man geschmolzenes und rothglühendes Antimon aus einer etwas beträchtlichen Höhe auf den Boden, so zeigt sich eine glänzende Verbrennungserscheinung, wobei sich ein dicker weißer Rauch bildet.

Feingepulvertes Antimon löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. In Gegenwart von Schwefelsäure wird das Wasser durch Antimon nicht zersetzt; Schwefelsäure greift das Antimon nur dann an, wenn sie concentrirt und heiß ist; es erfolgt in diesem Falle eine Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure greift das Antimon selbst in verdünntem Zustande leicht an; das Metall verwandelt sich in einen weißen unlöslichen Niederschlag; Königswasser löst sehr leicht

Antimon auf und verwandelt es in Antimonchlorür, was sich in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure unverändert auflöst.

Verbindung des Antimons mit dem Sauerstoff.

§. **608.** Man kennt zwei bestimmte Verbindungen des Antimons mit dem Sauerstoff; die Sauerstoffmengen, welche in diesen Oxyden enthalten sind, verhalten sich unter einander wie 3 zu 5. Die sauerstoffreichste Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel Sb^2O^5 ausgedrückt wird, spielt die Rolle einer Säure und heißt geradezu Antimonsäure. Die weniger oxydirte Sauerstoffverbindung mit der Formel Sb^2O^3 verhält sich wie eine schwache Base, wir nennen sie Antimonsesquioxyd oder einfach Antimonoxyd.

Einige Chemiker nehmen noch die Existenz eines dritten Oxyds SbO^2 an, welches sie antimonige Säure nennen; allein es ist bequemer, dieselbe als eine Verbindung von Antimonsäure mit Antimonoxyd zu betrachten und ihre Formel $Sb^2O^3.Sb^2O^5$ zu schreiben.

Antimonoxyd Sb^2O^3.

§. **609.** Das Antimonoxyd bildet sich, wenn man Antimon in einem unvollständig verschlossenen Tiegel glüht; es lagert sich an den Wandungen des Tiegels in geringer Entfernung von dem geschmolzenen Metalle in Gestalt sehr glänzender prismatischer Krystallnadeln ab, welche man silberfarbige Antimonblumen genannt hat. Allein es ist schwer zu vermeiden, daß auf diese Weise dargestelltes Antimonoxyd nicht antimonsaures Antimonoxyd enthält. Das beste Verfahren, ein vollkommen reines Antimonoxyd zu erhalten, besteht darin, daß man allmälig in geringen Mengen eine Lösung von Antimonchlorür Sb^2Cl^3 in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron gießt. Das Antimonoxyd scheidet sich dann in Gestalt kleiner Krystalle aus.

Das Antimonoxyd besitzt eine graulich weiße Farbe, es schmilzt in der Rothglühhitze und sublimirt in höherer Temperatur. Erhitzt man es in Berührung mit der Luft, so absorbirt es leicht Sauerstoff aus derselben, und verwandelt sich dadurch in antimonsaures Antimonoxyd. Durch die Wärme allein wird es nicht zersetzt, allein durch

Wasserstoffgas oder durch Kohle wird es in derselben sehr leicht reducirt.

Das Antimonoxyd, welches man erhält, wenn man es aus einer Lösung von Antimonchlorür mittelst kohlensaurem Natron niederschlägt, enthält Hydratwasser und entspricht der Formel: $Sb^2O^3 + HO$. Es löst sich sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten und bildet wirkliche Salze, in welchen es die Rolle einer Säure spielt.

Antimonsäure Sb^2O^5.

§. 610. Man erhält Antimonsäure, wenn man metallisches Antimon mit Salpetersäure, oder besser mit Königswasser behandelt, in welchem Salpetersäure im Ueberschuß vorhanden ist. Es bildet sich ein weißes unlösliches Pulver, nämlich Antimonsäurehydrat, allein dieses verliert sein Hydratwasser in einer etwas erhöhten Temperatur sehr leicht und verwandelt sich in wasserfreie Antimonsäure. Man erhält gleichfalls Antimonsäurehydrat, wenn man Antimonsuperchlorid Sb^2Cl^5 durch Wasser zersetzt. Die wasserfreie Antimonsäure ist ein gelblichweißes Pulver, welches sich in der Rothglühhitze zersetzt und antimonsaures Antimonoxyd $Sb^2O^3.Sb^2O^5$ gibt.

Neutrales antimonsaures Kali erhält man durch Erhitzen eines Gemenges aus 1 Th. metallischem Antimon und 4 Th. salpetersaurem Kali in einem irdenen Tiegel.

Antimonsaures Antimonoxyd $Sb^2O^3.Sb^2O^5$.

§. 611. Erhitzt man Antimonsäure, solange sich noch Sauerstoffgas entwickelt, so bleibt ein weißes Pulver zurück, welches nach der Formel SbO^2 zusammengesetzt ist, dessen Formel man aber besser $Sb^2O^3.Sb^2O^5$ schreibt. Dieses Product führt bisweilen den Namen antimonige Säure und wird ebenfalls durch Rösten metallischen Antimons an der Luft erhalten.

Antimonoxydsalze.

§. 612. Das Antimonoxyd Sb^2O^3 ist eine schwache Base, bildet jedoch mit mehreren Säuren Salze von bestimmter Verbindung.

Man erhält salpetersaures Antimonoxyd, wenn man Antimon-

oxyd in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt. Die Substanz verwandelt sich in Krystallblättchen, welche nach der Formel: $2Sb^2.O^3.NO^3$ zusammengesetzt sind. Dieses Salz wird durch Wasser zersetzt und verwandelt sich in Antimonoxydhydrat.

Verbindung des Antimons mit dem Schwefel.

§. 613. Man kennt zwei Verbindungen des Antimons mit dem Schwefel. Erstere, welche wir mit dem Namen Antimonsulphid bezeichnen wollen, besitzt die Formel: Sb^2S^3, und entspricht demnach dem Antimonoxyd Sb^2O^3. Die zweite ist der Antimonsäure analog zusammengesetzt; ihre Formel ist Sb^2S^5, wir wollen sie mit dem Namen Antimonsupersulphid bezeichnen.

Das Antimonsulphid findet sich nicht selten in der Natur; es bildet Gänge in den älteren Gebirgszügen und ist das einzige Antimonmineral. Das Schwefelantimon besitzt dunkelgraue Farbe und einen lebhaften halbmetallischen Glanz. Es schmilzt in der Rothglühhitze und krystallisirt leicht beim Abkühlen aus der Weißglühhitze. Man kann dieses Schwefelantimon durch directe Verbindung des Antimons mit dem Schwefel darstellen; allein man muß in diesem Falle die Masse mehrmals mit einem Zusatz von Schwefel schmelzen.

Das Schwefelantimon röstet sehr leicht in Berührung mit der Luft; während des Röstens bildet sich kein schwefelsaures Salz, sondern nur Antimonoxyd, welches sich mit dem unzersetzten Schwefelantimon, vorzüglich wenn die Temperatur hoch war, verbindet; es bilden sich hierbei Oxysulphurete, welche schmelzen und beim Abkühlen braune glasige Massen geben, die im Handel Antimonglas, hepar antimonii oder crocus antimonii, je nach den Verhältnissen, in welchen sie mit einander verbunden sind, genannt zu werden pflegen.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst Schwefelantimon unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas sehr leicht auf; man bedient sich dieser Eigenschaft des Schwefelantimons nicht selten in den Laboratorien, um Schwefelwasserstoff zu erzeugen (§. 110).

Das Schwefelantimon Sb^2S^3 kann auf nassem Wege dargestellt werden, wenn man durch eine Lösung von Antimonchlorür Sb^2Cl^3 in Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, einen Strom

von Schwefelwasserstoff leitet. Es bildet sich ein orangefarbiger Niederschlag, der aus Schwefelantimonhydrat besteht. Dieses Schwefelantimon löst sich leicht in den Sulphiden der Schwefelalkalien auf und spielt die Rolle einer Säure. Säuren schlagen von Neuem Schwefelantimonhydrat in den Lösungen der alkalischen Schwefelmetalle wieder nieder. Das Schwefelantimonhydrat gibt beim Erhitzen leicht sein Wasser ab und verwandelt sich in graues wasserfreies Schwefelantimon.

Das Schwefelantimonhydrat findet in der Medicin, gemengt oder verbunden mit Antimonoxyd und häufig mit Antimonsupersulphid, Sb^2S^5, diese und jene Anwendung; man bezeichnet diese Verbindungen mit dem Namen Mineralkermes, Goldschwefel rc.

Der Mineralkermes kann sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege dargestellt werden.

Um ihn auf nassem Wege darzustellen, läßt man ein Gemenge von 5 Theilen Schwefelantimon und 3 Theilen entwässertem kohlensaurem Natron in einem irdenen Tiegel schmelzen; man pulverisirt die geschmolzene Masse und läßt sie mit einer großen Menge Wasser sieden. Die warme Flüssigkeit wird schnell filtrirt, indem man sorgfältig vermeidet, daß sie sich nicht durch das Filter zu sehr abkühlt. Die Flüssigkeit, welche beinahe farblos oder gelb gefärbt ist, scheidet beim Abkühlen einen reichlichen flockigen Niederschlag von Mineralkermes aus. Dieser Niederschlag muß schnell gewaschen, in einer niedrigen Temperatur getrocknet und in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Man stellt den Mineralkermes auf nassem Wege dadurch dar, daß man 1 Theil fein gepulvertes natürliches Schwefelantimon mit 20 bis 25 Theilen trockenem kohlensaurem Natron und 250 Theilen Wasser sieden läßt. Die beinahe farblose Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Mineralkermes aus.

Gießt man Chlorwasserstoffsäure in die erkalteten Mutterlaugen, aus welchen sich der Mineralkermes bereits ausgeschieden hat, so erhält man einen Niederschlag, welcher mehr roth gefärbt ist, als der Kermes, und den Namen Goldschwefel erhalten hat. Letztere Substanz ist ein Gemenge aus Schwefelantimon Sb^2S^3, Antimonsupersulphid Sb^2S^5 und Antimonoxyd Sb^2O^3.

Man erhält Antimonsupersulphid Sb^2S^5, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Antimonchlorid Sb^2Cl^5 in verdünnte Chlorwasserstoffsäure leitet. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher sich leicht in den alkalischen Schwefelmetallen auflöst, mit welchen er Sulphosalze bildet, die häufig sehr gut krystallisiren.

Verbindung des Antimons mit dem Chlor.

§. 614. Das Antimon bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen, Sb^2C^3 und Sb^2Cl^5, welche dem Antimonoxyd Sb^2O^3 und der Antimonsäure Sb^2O^5 entsprechen.

Man erhält das Antimonchlorür Sb^2Cl^3, wenn man durch eine Röhre, welche Antimon im Ueberschuß enthält, langsam Chlor leitet. Würde Chlor in zu großen Massen hinzutreten, so wäre dies Veranlassung zur Bildung von Antimonchlorid Sb^2Cl^5. Man erhält gleichfalls Antimonchlorür, wenn man in einer Glasretorte ein inniges Gemenge von 1 Theil Antimon und 2 Theilen Quecksilberchlorid destillirt. Die wohlfeilste Art diesen Körper darzustellen besteht jedoch darin, daß man natürliches Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure löst, und die Flüssigkeit mit überschüssiger Säure verdampft. In den Laboratorien bedient man sich hierzu der Rückstände, welche man bei der Darstellung von Schwefelwasserstoffgas erhält.

Das Antimonchlorür Sb^2Cl^3 bildet eine weiße, leicht schmelzbare Substanz; seine butterähnliche Consistenz, welche es bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, hat übrigens Veranlassung gegeben, daß man es Antimonbutter nennt; es ist noch vor der dunklen Rothglühhitze leicht flüchtig.

Das Antimonchlorür ist in feuchter Luft zerfließlich. Es löst sich in einer geringen Menge Wasser unverändert auf; will man es jedoch in einer großen Menge Wasser lösen, so muß man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen; wollte man reines Wasser anwenden, so würde eine Zersetzung stattfinden und ein unlöslicher weißer Niederschlag gebildet werden, welchen die früheren Chemiker mit dem Namen Algarothpulver zu bezeichnen pflegten; derselbe ist ein Antimonoxydchlorür $Sb^2Cl^3.2Sb^2O^3+HO$. Das beste Mittel, zu ver-

meiden, daß sich eine Lösung von Antimonchlorür durch Wasser nicht trübe, besteht darin, daß man ihr eine geringe Menge Weinsteinsäure zufügt.

Man bedient sich des Antimonchlorürs in der Chirurgie zum Aetzen der Wunden. Die Büchsenmacher bedienen sich desselben zum Brüniren der Gewehrläufe; sie bedecken nämlich auf diese Weise das Eisen mit einer äußerst dünnen Schicht metallischen Antimons, welche dasselbe vor Rost schützt.

Antimonchlorid Sb^2Cl^5 wird dadurch erhalten, daß man Antimon in einem Strom trockenen Chlorgases erhitzt; man bedient sich hierzu desselben Apparates, welcher zur Bereitung des Zinnchlorids dient.

Unterscheidungsmerkmale der löslichen Antimonverbindungen.

§. 615[a]. Die Unterscheidungsmerkmale, welche wir hier zur Erkennung des Antimons in seinen Auflösungen anführen wollen, beziehen sich auf das Antimonchlorür und auf den Brechweinstein, womit man ein lösliches Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Antimonoxyd bezeichnet. Diese Merkmale reichen hin, um das Antimon in allen Fällen zu erkennen, weil es sehr leicht ist, die andern Verbindungen des Antimons in die beiden genannten Producte überzuführen.

Mit Kali und Natron geben die Antimonlösungen weiße Niederschläge, welche sich leicht in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflösen. Das Ammoniak gibt einen weißen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Kohlensaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von Antimonoxydhydrat, welcher in einem Ueberschuß der kohlensauren Salze nicht wieder löslich ist. Es entwickelt sich zu gleicher Zeit Kohlensäure.

Schwefelwasserstoff erzeugt einen charakteristischen orangefarbenen Niederschlag. Schwefelwasserstoffammoniak erzeugt denselben Niederschlag, doch löst sich derselbe in überschüssigem Schwefelwasserstoff wieder auf.

Ein Zink- oder Eisenblechstreifen schlägt das Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers nieder; man kann dieses Pulver vor dem Löthrohre mit der Reductionsflamme auf Kohle schmelzen und erhält dadurch Antimonkügelchen mit allen physikalischen charakteristischen Eigenschaften, in welchen sich das Antimon von Zinn unterscheidet, mit dem es in Bezug auf die chemischen Reactionen mancherlei Analogien zeigt.

Der Antimonhüttenprozeß.

§. 615^b. Das Schwefelantimon ist das einzige Antimonerz; dasselbe wird gangförmig in den ältern Gebirgszügen angetroffen. Man findet bedeutende Massen davon in der Auvergne. Zunächst trennt man das Schwefelantimon von seiner Gangmasse durch einfache Schmelzung; das Schwefelantimon ist leicht schmelzbar und fließt sehr leicht von derselben ab. Dieses Schwefelantimon wird nachher in einem Reverberirofen geröstet, wobei es sich in Antimonglas oder Antimonoxysulphuret verwandelt. Die geröstete Masse wird pulverisirt und mit Kohle gemischt, welche vorher mit einer starken Lösung von kohlensaurem Natron getränkt worden ist. Man glüht dieses Gemenge in Tiegeln aus; das Antimonoxyd reducirt sich zu Metall; 1 Theil des Schwefelantimons wird durch kohlensaures Natron zersetzt und gibt ebenfalls noch eine gewisse Menge Metall. Man findet am Boden des Tiegels eine Metallmasse, regulus antimonii genannt, und darüber eine Decke von alkalischer Schlacke, welche noch Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält.

XII. Kupfer.

Aequivalent = 395,6.

§. 616. Das Kupfer war bereits im grauen Alterthume bekannt. Es findet sich bisweilen in der Natur gediegen; am häufigsten jedoch tritt es in Verbindung mit den Metalloiden auf: mit Sauerstoff, Schwefel und Arsenik. Man findet auch einige Kupferoxydsalze, namentlich kohlensaure Kupferoxydverbindungen. Das Kupfer des Handels ist beinahe vollkommen rein; so enthält z. B. das russische

Kupfer nur Spuren von Eisen. Das gediegene Kupfer erscheint häufig krystallisirt und zeigt dann die Form kleiner regelmäßiger Octaëder. Man kann es auch in derselben Weise krystallisirt erhalten, wenn man es mittelst des galvanischen Stroms aus seinen Lösungen niederschlägt. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduction des reinen Kupferoxyds, wenn man letzteres in einer Glasröhre erhitzt und einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet. Die Reduction findet schon vor der Rothglühhitze statt, und das Metall bleibt in Gestalt eines rothen Pulvers zurück, welches unter dem Polirstahl einen schönen Metallglanz annimmt.

Das Kupfer besitzt eine charakteristische rothe Farbe. Es wird durchscheinend, wenn es zu dünnem Plattkupfer ausgeschlagen wird; in diesem Zustande ertheilt es dem durchfallenden Lichte eine schöne grüne Farbe. Man erhält derartige Kupferhäutchen, wenn man mittelst Wasserstoffgas in einem erhitzten Glasrohre eine geringe Menge Kupferoxyd oder besser etwas Kupferchlorür reducirt. In einzelnen Theilen der Röhre legt sich eine äußerst dünne Schicht von metallischem Kupfer an, welche dem reflectirenden Lichte eine rothe Farbe, dem durchfallenden hingegen eine schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Kupfer ist sehr geschmeidig; man kann es zu äußerst dünnen Blättern ausschlagen und zu sehr feinem Drahte ausziehen. Es besitzt eine große Festigkeit, denn ein Draht von 2 Millimeter Durchmesser bricht erst bei einer Belastung von 140 Kilogramm. Die Dichtigkeit des Kupfers variirt zwischen 8,78 und 8,96, je nach der Behandlung, welcher es unterworfen war. Das Kupfer nimmt beim Reiben einen unangenehmen Geruch an und besitzt einen eigenthümlichen Geschmack. Es schmilzt in starker Rothglühhitze und stößt in der Weißgluth sehr deutlich Dämpfe aus, welche an der Luft mit grüner Flamme brennen.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt das Kupfer in trockener Luft nicht; allein es verändert sich sehr schnell in feuchter Luft, vorzüglich in Gegenwart saurer Dämpfe; es bedeckt sich mit einer grünen Substanz, welche man gewöhnlich Grünspan nennt. Ein Kupferstreifen, mit einer Säure befeuchtet, vereinigt sich, wenn er der Luft ausgesetzt wird, mit dem Sauerstoff derselben und erzeugt zuerst ein

neutrales Salz, welches sich in Verlauf einiger Zeit in ein basisches Salz umwandelt. Ein Kupferstreifen oxydirt sich ebenfalls an der Luft, wenn er, mit einer ammoniakalischen Flüssigkeit befeuchtet, derselben ausgesetzt wird. Verdünnte Lösungen von Kochsalz greifen das Kupfer heftig an; concentrirte Lösungen üben auf dasselbe eine weniger energische Wirkung aus. In starker Weißgluth werden Wasserdämpfe durch Kupfer zersetzt; es entweicht Wasserstoffgas. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift fein zertheiltes Kupfer unter Wasserstoffgasentwickelung an; auf dichte Massen desselben wirkt jedoch die Säure kaum ein. Das Kupfer zersetzt in Gegenwart starker Säuren das Wasser nicht; concentrirte Schwefelsäure löst dieses Metall unter Entwickelung von schwefliger Säure auf; die Salpetersäure löst das Kupfer selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Stickoxydgas auf; die Säure kann selbst verdünnt sein.

Verbindungen des Kupfers mit dem Sauerstoff.

§. 617. Das Kupfer bildet vier bestimmte Verbindungen mit dem Sauerstoff:

1) Kupferoxydul Cu^2O;*)
2) Kupferoxyd CuO;
3) Kupferbioxyde CuO^2;
4) Kupfersäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Die beiden ersteren Verbindungen sind basischer Natur und bilden bestimmte krystallisirbare Salze; die dritte ist ein indifferentes Oxyd, und die vierte endlich besitzt saure Eigenschaften.

§. 618. Kupferoxydul Cu^2O. — Das Kupferoxydul findet sich in der Natur; es erscheint bald in dichten Massen von schön rother Farbe mit Glasglanz, bald in Gestalt schöner rother Krystalle. Man erhält dasselbe künstlich auf verschiedenen Wegen: 1) durch Erhitzen eines Gemenges aus 1 Theil schwarzem Kupferoxyd CuO mit 1 Theil fein zertheiltem metallischem Kupfer; dieses Gemenge schmilzt in hoher Temperatur zusammen; 2) durch Erhitzen eines Gemenges aus

---

*) Man gibt häufig den Namen Kupferoxyd dem Kupferoxydule Cu^2O und den Namen Bioxyd dem Oxyde CuO. Wir befolgen diese Nomenclatur nicht, da sie mit der chemischen Bezeichnung, welche wir anwenden, nicht im Einklange steht.

Kupferchlorür Cu^2Cl mit kohlensaurem Natron in einem irdenen Tiegel und nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser, welches Chlornatrium in dem überschüssigen kohlensauren Natron auflöst. Das Kupferoxydul scheidet sich in Gestalt eines dunkelrothen krystallinischen Pulvers aus; 3) dadurch, daß man zu der Lösung eines Kupfersalzes z. B. schwefelsaures Kupferoxyd $CuO.SO^3$, Zucker und Kali setzt, bis der anfänglich sich ausscheidende Niederschlag sich von Neuem wieder löst; die Flüssigkeit wird nachher zum Sieden erhitzt, wobei sich das Kupferoxydul in Gestalt kleiner schön rother Krystalle ausscheidet.

Man erhält Kupferoxydulhydrat, wenn man eine Lösung von Kupferchlorür mit Kali versetzt, wodurch sich ein Niederschlag von gelber Farbe bildet, welcher an der Luft schnell Sauerstoff absorbirt; im luftleeren Raume getrocknet besitzt er die Formel $4Cu^2O + HO$. Das Kupferoxydulhydrat löst sich in Ammoniak ohne letzteres zu färben auf; allein es zieht sehr schnell Sauerstoff aus der Atmosphäre an und die Flüssigkeit erhält dadurch eine schöne blaue Farbe.

Schmilzt man Kupferoxydul mit Gläsern zusammen, so erhalten diese eine schöne rothe Farbe. Erhitzt man das Kupferoxydul mit concentrirten Säuren, so zerfällt es gewöhnlich in Kupferoxyd CuO, welches sich auflöst, und in metallisches Kupfer, welches zurückbleibt.

§. 619. Kupferoxyd CuO. — Erhitzt man metallisches Kupfer in Berührung mit der Luft, so bedeckt sich seine Oberfläche anfänglich mit Kupferoxydul Cu^2O, welches sich nachher in schwarzes Kupferoxyd CuO verwandelt. Man stellt sehr häufig Kupferoxyd durch Rösten von Kupferdrehspänen oder besser von fein zertheiltem Kupfer an der Luft dar, wie man es beim Glühen von essigsaurem Kupferoxyd erhält. Bequemer ist die Darstellung des Kupferoxyds durch Zersetzen des salpetersauren Kupferoxyds mittelst Wärme; man erhält auf diese Weise das Kupferoxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches sehr leicht die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

Gießt man kaustisches Kali in eine Lösung eines Kupferoxydsalzes, so bildet sich ein blaugrauer Niederschlag, welcher aus Kupferoxydhydrat besteht. Dieses Hydrat verliert seinen Wassergehalt sehr leicht durch Wärme; es reicht hin, die Lösung, in welcher sich der

Niederschlag bildete, zu kochen, um dadurch das Kupferoxydhydrat in schwarzes wasserfreies Kupferoxyd zu verwandeln. Das Kupferoxydhydrat löst sich in Ammoniak auf und ertheilt der Lösung eine schöne blaue Farbe, welche einen schwachen Stich ins Purpurrothe hat.

Kupferoxydulsalze Cu^2O.

§. 620. Die Kupferoxydulsalze werden durch Auflösen von Kupferoxydul in verdünnten Säuren erhalten. Sind diese Säuren concentrirt, so zersetzt sich das Kupferoxydul in metallisches Kupfer, welches sich ausscheidet, und in Kupferoxyd, welches sich mit den Säuren verbindet.

Die löslichen Oxydulsalze geben farblose Flüssigkeiten. Durch Alkalien erhält man orangegelbe Niederschläge in denselben und auch Ammoniak erzeugt einen solchen Niederschlag; allein ein Ueberschuß des Fällungsmittels löst denselben wieder zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche an der Luft sehr bald eine blaue Farbe annimmt. Schwefelwasserstoff erzeugt in diesen Lösungen einen schwarzen Niederschlag. Das Kupferchlorür Cu^2Cl ist am besten geeignet, um die Reactionen der Kupfersalze zu zeigen.

Kupferoxydsalze CuO.

§. 621. Die Kupferoxydsalze werden durch Auflösen von Kupferoxyd oder besser von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Säuren erhalten. Sie besitzen eine blaue Farbe, oder eine grüne, wenn sie Krystallwasser erhalten. Im wasserfreien Zustande besitzen sie, wenn die Säure farblos ist, eine schmutzig weiße Farbe. Ihre Auflösungen sind blau oder grün. Sie zeigen folgende charakteristische Reactionen: kaustisches Kali oder Natron erzeugt einen blaugrauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher beim Kochen der Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt. Der blaue Niederschlag löst sich in schwachen alkalischen Flüssigkeiten nicht auf; sind jedoch diese Flüssigkeiten concentrirt, so erfolgt ein Auflösen und die Lösung färbt sich blau.

Ammoniak erzeugt denselben Niederschlag, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst und eine schöne

blaue Flüssigkeit gibt. Die Lösung enthält in diesem Falle ein Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak; kaustisches Kali erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von Kupferoxyd.

Schwefelwasserstoff und die Sulphide der Schwefelalkalien erzeugen schwarze Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß von Schwefelwasserstoffammoniak nicht wieder lösen.

Kaliumeisencyanür erzeugt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen kastanienbraunen Niederschlag, welcher bei verdünnten Lösungen sich ins Purpurrothe zieht. Diese Reaction ist sehr empfindlich und man kann mittelst derselben die geringsten Spuren Kupferoxyd in einer Flüssigkeit nachweisen. Eisen und Zink schlagen das Kupfer in Gestalt eines braunen Pulvers metallisch nieder, welches unter dem Polirstahle Metallglanz und das gewöhnliche Ansehen des Kupfers annimmt.

Das Kupferoxyd färbt Boraxglas und im Allgemeinen alle Glasflüsse grün. Erhitzt man ein solches Glas in der Reductionsflamme, so nimmt es eine schöne rothe Farbe an, was davon herrührt, daß das Kupferoxyd CuO sich in Kupferoxydul Cu^2O verwandelt.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

§. 622. Das schwefelsaure Kupferoxyd ist ein Handelsartikel und führt als solcher den Namen Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cyprervitriol. Der Kupfervitriol enthält, wie er im Handel vorkommt, gewöhnlich etwas schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Menge variabel ist. Reines schwefelsaures Kupferoxyd erhält man durch Behandeln der besten Kupfersorte mit Schwefelsäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist; es entwickelt sich schweflige Säure, während sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet, welches kaum noch durch Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul verunreinigt ist. Man verdampft die Lösung zur Trockne und fügt gegen das Ende der Operation einige Tropfen Salpetersäure hinzu, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt wird. Behandelt man die Masse von Neuem mit Wasser, so bleibt jetzt das Eisen größtentheils als wasserfreies basisch-schwefelsaures Eisenoxyd zurück. Man läßt die Flüssigkeit mit etwas Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd kochen, wodurch die letzten Spuren von Eisen

niedergeschlagen werden; nachher unterwirft man die Flüssigkeit der Krystallisation.

Das schwefelsaure Kupferoxyd ist in 4 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser löslich, es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in schönen blauen Krystallen, welche der Formel $CuO . SO^3 + 5HO$ entsprechen. Erhitzt man das schwefelsaure Kupferoxyd, so gibt es leicht 4 Aequiv. Krystallwasser ab, das 5. Aequiv. hält es jedoch energisch zurück. Es zersetzt sich in einer hohen Temperatur vollständig in Kupferoxyd, welches pulverförmig zurückbleibt, und in ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff, welche sich gasförmig entwickeln.

Das schwefelsaure Kupferoxyd wird im Großen auf verschiedenen Wegen erhalten. Eine große Menge dieses Salzes wird auf den Kupferhütten dargestellt. Wenn man schwefelhaltige Kupfererze oder Kupferstein dem Röstprozeß unterwirft und die geröstete Masse nachher mit Wasser begießt, so löst sich eine gewisse Menge schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul auf, welche beiden Salze man von einander durch Krystallisation trennen kann. Das so erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd enthält immer eine ansehnliche Menge schwefelsaures Eisenoxydul.

Man stellt große Massen schwefelsaures Kupferoxyd aus dem alten Schiffskupfer dar, welches, da es von dem Meerwasser mehr oder weniger zerfressen ist, nicht wieder zum Beschlagen der Schiffe verwendet werden kann. Diese alten Kupferplatten werden in einem Reverberirofen dunkelroth erhitzt, in welchen man nachher, nachdem man alle Oeffnungen desselben verschlossen hat, etwas Schwefel wirft. Der Schwefel greift das Kupfer heftig an und die Oberfläche der Platten verwandelt sich in Schwefelkupfer Cu^2S; man unterwirft sie nachher dem Rösten, wobei man möglichst viel atmosphärische Luft in den Ofen treten läßt. 1 Theil des Schwefels entweicht als schweflige Säure, während sich ein anderer in Schwefelsäure verwandelt und basisch schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Die geschwefelten Kupferplatten werden nun in große mit Wasser gefüllte Kessel gebracht und zu dem Ganzen eine entsprechende Menge Schwefelsäure gesetzt. Es löst sich neutrales schwefelsaures Kupferoxyd auf, welches man,

sobald die Flüssigkeit eine hinlängliche Menge davon enthält, zur Krystallisation abdampft. Die ganze Arbeit wird so lange wiederholt, als die Kupferplatten noch nicht vollständig verschwunden sind.

Salpetersaures Kupferoxyd.

§. 623. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure. Die Flüssigkeit gibt beim Verdampfen schöne blaue Krystalle, welche je nach der Temperatur, bei der die Krystallisation stattfand, 3 oder 6 Aequiv. Wasser enthalten. Das salpetersaure Kupferoxyd findet häufige Anwendung in der Färberei.

Unterwirft man das salpetersaure Kupferoxyd der Einwirkung einer höheren Temperatur, so verwandelt es sich zunächst in grünes basisch-salpetersaures Kupferoxyd, welches nach der Formel $4CuO.NO^5$ zusammengesetzt ist; später zersetzt es sich vollständig, wenn die Temperatur höher wird, und es bleibt nichts weiter als Kupferoxyd zurück.

Kohlensaures Kupferoxyd.

§. 624. Gießt man ein kohlensaures Alkali in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen hellblauen Niederschlag, welcher sich im Verlauf der Zeit in ein grünes Pulver verwandelt; die Zusammensetzung dieses grünen Pulvers entspricht der Formel $2CuO.CO^2 + HO$. Der gelatinöse blaue Niederschlag scheint nur durch einen größeren Wassergehalt von dem grünen unterschieden zu sein. Läßt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage kochen, so verwandelt sich letzterer in ein braunes Pulver von wasserfreiem Kupferoxyd. Das grüne kohlensaure Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Mineralgrün angewendet.

Man findet in der Natur ein gewässertes kohlensaures Kupferoxyd in grünen unregelmäßigen Concretionen. Dieselben sind bisweilen sehr dicht und von beträchtlichem Umfange; man bildet alsdann Kunstgegenstände aus demselben, wie z. B. Vasen, Säulenaufsätze, Tisch- und Kaminplatten; derartige Gegenstände sind im Handel von hohem Werthe. Durch die Politur treten Adern von verschiedener Färbung hervor. Diese Adern rühren von der schaligen Struktur der Substanz her und geben der polirten Oberfläche ein sehr schönes Ansehen. Dieses gewässerte kohlensaure Kupferoxyd führt bei den Mineralogen den Namen Malachit; er ist nach der

Formel $CuO.CO^2 + CuO.HO$ zusammengesetzt. Der Malachit findet sich in Sibirien und einigen andern Orten, z. B. in Chili so häufig, daß man ihn auf Kupfer verhüttet.

Man begegnet in der Natur einem anderen gewässerten kohlensauren Kupferoxyd, welches nach der Formel $2CuO.CO^2 + CuO.HO$ zusammengesetzt ist und in schönen blauen Krystallen auftritt. Diese Substanz fand sich früher in den Kupfergruben von Chessi bei Lyon in großem Ueberflusse, wo man sie lange Zeit als ein Kupfererz verschmolzen hat. Zerreibt man dieselbe zu feinem Pulver, so erscheint sie mit schöner hellblauer Farbe, in welchem Zustande sie in den Buntpapier-Fabriken unter dem Namen **Bergblau** als Färbmaterial Anwendung fand. In England bereitet man künstliches Bergblau von noch viel schönerer Farbe, als das natürliche, nach einem geheimgehaltenen Verfahren.

§. 625. Das arseniksaure Kupferoxyd findet in der Oelmalerei unter dem Namen Scheel'sches Grün Anwendung. Zu seiner Darstellung löst man 3 Kilogramm kohlensaures Natron und 1 Kilogramm arsenige Säure in 14 Liter Wasser auf und gießt in diese Flüssigkeit allmälig eine kochende Lösung von 3 Kilogramm schwefelsaurem Kupferoxyd in 40 Liter Wasser. Man rührt die Flüssigkeit während der Ausscheidung des Niederschlags unausgesetzt um. Die Nüance dieser Farbe kann man nach dem Verhältniß modificiren, in welchem man die arsenige Säure hinzusetzt. *Arseniksaures Kupferoxyd.*

§. 626. Löst man Kupferoxyd in Essigsäure, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie entsprechend abgedampft wird, schöne grüne Krystalle ausscheiden, die nach der Formel $CuO.C^4H^3O^3 + HO$ zusammengesetzt sind. Dieses Salz ist in 5 Theilen kochendem Wasser löslich. *Essigsaures Kupferoxyd.*

Es führt im Handel den Namen **Grünspan**. Man stellt es im Großen durch Auflösen von basisch essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure dar; die Bereitung des basisch essigsauren Kupferoxyds werden wir sogleich angeben. Krystallisirt das Salz in niedriger Temperatur, so sind die Krystalle blau gefärbt und nach der Formel $CuO.C^4H^3O^3 + 5HO$ zusammengesetzt.

Man stellt im südlichen Frankreich basisch essigsaures Kupfer-

oxyd dadurch dar, daß man Kupferplatten an der Luft oxydiren läßt, welche entweder mit Weinessig befeuchtet oder mit gährenden Weintrestern in Berührung gebracht werden. Die Kupferplatten bedecken sich hierbei mit einer blaugrünen Schicht, welche nach der Formel $CuO.C^4H^3O^3 + CuO.HO + 5HO$ zusammengesetzt ist.

Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel.

§. 627. Das Kupfer brennt in Schwefeldämpfen mit lebhafter Weißgluth (§. 261); es bildet sich Schwefelkupfer Cu^2S, entsprechend dem Kupferoxydul Cu^2O. Dieses Schwefelkupfer schmilzt leichter als metallisches Kupfer und nimmt beim Abkühlen krystallinische Textur an. Man findet dasselbe bisweilen in den Oefen der Kupferhütten in Gestalt regelmäßiger Octaëder. In den Laboratorien wird Schwefelkupfer durch Erhitzen eines Gemenges aus 3 Th. Schwefel und 8 Th. Kupferdrehspänen erhalten. Man muß die Substanz zu Pulver stoßen und nochmals mit Schwefel erhitzen. Das Schwefelkupfer kommt in der Natur vor und bildet nicht selten schöne Krystalle; es ist so weich und so wenig spröde, daß man es mit dem Messer schneiden kann.

Das Schwefelkupfer CuS, welches dem Kupferoxyd CuO entspricht, kann künstlich nur auf nassem Wege dargestellt werden, indem man ein Kupferoxydsalz durch Schwefelwasserstoff oder durch die Sulphide der Schwefelalkalien zersetzt. Das schwarze Pulver, welches man hierbei erhält, verwandelt sich sehr schnell an der Luft. Bei Analysen muß man es mit Wasser auswaschen, welches Schwefelwasserstoff enthält. Das Schwefelkupfer CuS verliert in der Wärme leicht die Hälfte seines Schwefels und verwandelt sich dabei in Schwefelkupfer Cu^2S.

Man findet in der Natur Schwefelkupfer Cu^2S und Schwefeleisen Fe^2S^3 (Eisensesquisulphuret mit Kupferhemisulphuret) in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden und bezeichnet diese Verbindungen mit dem Namen Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz u. s. w. je nach den mineralogischen Charakteren, welche mit der chemischen Zusammensetzung in innigem Zusammenhange stehen. Genannte Mineralien sind äußerst wichtig, da sie als die

gewöhnlichsten Kupfererze auftreten und aus ihnen das meiste Kupfer gewonnen wird.

Verbindung des Kupfers mit dem Chlor.

§. 628. Man kennt zwei Verbindungen des Kupfers mit dem Chlor. Die erste Cu^2Cl entspricht dem Kupferoxydule und die zweite $CuCl$ dem Kupferoxyde.

Man erhält Kupferchlorür Cu^2Cl, wenn man eine Lösung von Kupferchlorid $CuCl$ mit fein zertheiltem metallischem Kupfer sieden läßt. Die Flüssigkeit verändert ihre Farbe und geht aus dem grünen ins braune über, wobei sich ein weißes krystallinisches Pulver abscheidet, welches eben aus Kupferchlorür $CuCl$ besteht; ebenso erhält man Kupferchlorür, wenn man Kupferchlorid durch Wärme zersetzt, wobei letzteres die Hälfte seines Chlors verliert. Man kann Kupferchlorid auch dadurch in Kupferchlorür verwandeln, daß man Zinnchlorür in die Auflösung von Kupferchlorid gießt. Die Zersetzung erfolgt schon in der Kälte; es wird etwas Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung gefügt, um eine Ausscheidung von Zinnoxyd zu verhindern. Man erhält das Kupferchlorür Cu^2Cl in kleinen Tetraëdern krystallisirt, wenn man es in heißer Chlorwasserstoffsäure auflöst; die Kryställchen scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit aus.

Das Kupferchlorür Cu^2Cl schmilzt in einer Temperatur von 400° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Es ist im Wasser sehr leicht löslich, doch ist seine Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure und vorzüglich in Ammoniak noch um Vieles bedeutender. Es verändert sich schnell an der Luft und verwandelt sich dabei in ein grünes Pulver, welches aus einer Verbindung von Kupferoxydhydrat und Kupferchlorid $CuCl$ besteht. Wegen seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff bedient man sich dieser Verbindung sehr häufig zu eudiometrischen Analysen; gewöhnlich wendet man es in ammoniakalischer Lösung an.

Das Kupferchlorid $CuCl$ wird durch Auflösen von Kupferoxyd CuO in Chlorwasserstoffsäure oder durch Auflösen von metallischem Kupfer in Königswasser erhalten. Das Kupferchlorid ist im Wasser äußerst löslich. Es krystallisirt beim Abkühlen aus einer con-

centrirten Lösung in Gestalt langer blaugrüner Krystallnadeln, welche nach der Formel $CuCl + 2HO$ zusammengesetzt sind.

Das Kupferchlorid wird im wasserfreien Zustande erhalten, wenn man Kupfer in einem Ueberschuß von Chlor schwach erhitzt. Es erscheint in diesem Falle als eine braungelbe Verbindung, welche in der dunkeln Rothglühhitze Chlor abgibt und sich dabei in Kupferchlorür Cu^2Cl verwandelt. Das Kupferchlorid ist in Alkohol leicht löslich und ertheilt diesem die Eigenschaft, mit einer schönen grünen Flamme zu brennen.

Legirungen.

Legirungen des Kupfers mit dem Zink.

§. **629.** Reines Kupfer eignet sich wenig zu Gußwaaren, weil es sehr häufig beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den starren Zustand blasig wird, wodurch die Gußwaaren verdorben werden. Legirt man es mit einer entsprechenden Menge Zink, so erhält man ein Metallgemisch, welches nicht mit diesem Uebelstande begleitet ist, hinlängliche Härte besitzt und sich bequem auf der Drehbank behandeln läßt. Die rothe Farbe des Kupfers wird durch Zink blasser. Durch Legiren des Kupfers mit einer entsprechenden Menge Zink erhält man ein Metallgemisch von gelber, dem Goldgelb ähnlicher Farbe; durch größeren Zusatz von Zink wird die Farbe der Legirung hellgelb; bei vorherrschendem Zink endlich erscheint die Legirung graulichweiß. Die verschiedenen Legirungen haben verschiedene Namen erhalten. Am meisten findet das sogenannte Messing Anwendung, welches aus $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Zink besteht. Außerdem sind im Handel noch andere Legirungen bekannt, welche man mit den Namen Tomback, Similor oder Mannheimer Gold, Chrysocale u. s. w. bezeichnet; sie enthalten außerdem mehr oder weniger ansehnliche Mengen Zinn.

Man bereitet das Messing durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink.

Man setzt dem Messing bisweilen geringe Mengen Blei und Zinn zu, um die Legirung härter und leichter bearbeitbar zu machen.

Das Messing, welches kein Blei enthält, verstopft sehr bald die kleinen Vertiefungen der Feile; man sagt in diesem Falle, es verschmiert die Feile; ein Zusatz von 1 oder 2 Procent Blei beugt diesem Uebelstande vor.

Legirungen des Kupfers mit dem Zinn.

§. 630[a]. Das Kupfer und das Zinn legiren sich in einer Menge Verhältnissen und bilden Metallgemische, welche sich durch ihr Ansehen und ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich von einander unterscheiden. Das Zinn ertheilt dem Kupfer größere Härte. Die Alten bereiteten, ehe sie das Eisen und den Stahl kennen lernten, ihre Waffen und ihre schneidenden Instrumente aus Erz, welches der Hauptsache nach aus Kupfer und Zinn bestand.

Kupfer und Zinn verbinden sich nur schwierig mit einander und ihre Verbindung ist niemals sehr innig. Es reicht hin, ihre Legirungen langsam und nach und nach bis zum Schmelzen zu erhitzen, um einen großen Theil des Zinns aus denselben durch Seigerung abzuscheiden. Diese Seigerung findet selbst noch statt, wenn die geschmolzenen Legirungen langsam erstarren und dies ist ein großes Hinderniß bei der Ausführung größerer Gußstücke.

Man bezeichnet die Kupfer- und Zinnlegirungen je nach ihrer Zusammensetzung und nach ihrem Gebrauch mit verschiedenen Namen; man hat z. B. Bronze oder Erz, Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall für Telescope u. s. w. Alle diese Legirungen besitzen eine eigenthümliche Eigenschaft: sie erscheinen hart und häufig brüchig, wenn man sie langsam abkühlen läßt; sie werden im Gegentheil geschmeidig, wenn sie, nachdem sie bis zum Rothglühen erhitzt worden, schnell in kaltes Wasser getaucht werden. Das Abschrecken bringt also bei diesen Legirungen ganz die entgegengesetzte Wirkung hervor, als beim Stahl (§. 528[b]).

Wenn man Legirungen aus Kupfer und Zinn in Berührung mit der Luft längere Zeit im Schmelzen erhält, so oxydirt sich das Zinn viel schneller als das Kupfer und man kann, wenn man dieses Rösten lange genug fortsetzt, dadurch reines Kupfer als Rückstand erhalten.

Die hauptsächlichsten Legirungen des Kupfers mit dem Zinn sind folgende:

Das Kanonenmetall, welches in Frankreich folgende Zusammensetzung besitzt:

Kupfer	100	90,09
Zinn	11	9,91
	111	100,00

Das Glockenmetall, welches enthält:

Kupfer	78
Zinn	22
	100

Das Metall für Cymbeln und Tamtams besteht aus:

Kupfer	80
Zinn	20
	100

Das Metall für Telescopen-Spiegel enthält:

Kupfer	67
Zinn	33
	100

Die Bronze für Medaillen variirt wenig in ihrer Zusammensetzung; sie besteht im Allgemeinen aus:

Kupfer	95
Zinn	5
Zink	einige Procent.

Diejenige Bronze, welche man für Ornamente verwendet, enthält gewöhnlich größere Mengen Zink.

Der Kupferhüttenprozeß.

§. **630**[b]. Das Kupfer findet sich vorzüglich als Schwefelkupfer in der Natur, allein das Schwefelkupfer ist selten frei von andern Schwefelmetallen, sondern gewöhnlich mit veränderlichen Mengen Schwefeleisen verbunden und bildet so die sogenannten Kupferkiese. Außerdem trifft man bisweilen größere oder kleinere Ablagerungen von Kupferoxydul Cu^2O, welches als ein sehr reiches Kupfererz geschätzt ist. Chili und Peru besitzen wichtige Grubenanlagen, in

welchen man auf Kupferoxydul baut. Die hauptsächlichsten Kupfergruben Europas befinden sich in England in der Grafschaft Cornwallis, im nördlichen Deutschland so wie in Schweden und Norwegen. Man hat auch eine Reihe von Jahren hindurch mit ansehnlichem Vortheil ein reichhaltiges Lager von kohlensaurem Kupferoxyd zu Chessy und Saint-Bell in der Nähe von Lyon ausgebeutet, allein diese Gruben scheinen gegenwärtig erschöpft zu sein.

Die oxydirten und kohlensauren Kupfererze sind nach einem sehr einfachen hüttenmännischen Verfahren zu reduciren. Es reicht hin, dieselben in Berührung mit Kohle mit einer mehr oder weniger Kieselsäure enthaltenden Schlacke in einem Schachtofen zu verschmelzen. Man erhält dadurch unreines Kupfer, welches den Namen Schwarzkupfer führt und, ehe es als Handelswaare gelten kann, raffinirt werden muß.

Die geschwefelten Kupfererze verlangen einen viel complicirteren Hüttenprozeß. Man muß sie zuerst vorläufig einer wiederholten Röstung unterwerfen, um einen möglichst ansehnlichen Theil des Schwefelkupfers in Oxyd zu verwandeln und hierauf die gerösteten Erze in einem Schacht- oder Reverberirofen unter Zusatz von Schlacke und andern Schmelzmitteln, wenn die Erze selbst nicht eine entsprechende Menge Silicate enthalten, verschmelzen. Das Kupfer besitzt größere Verwandtschaft zum Schwefel als das Eisen; letzteres besitzt im Gegentheil eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff vorzüglich in Gegenwart von Kieselsäure. Das Kupferoxyd, welches sich während des Röstens gebildet hat, verwandelt sich wieder völlig zu Schwefelkupfer, indem es dem Schwefeleisen, welches in der gerösteten Masse zurückblieb, Schwefel entzieht. Es bildet sich eine Schlacke, welche den größten Theil des Eisens der Kupferkiese enthält, und eine Verbindung aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen, sogenannter Kupferstein, welcher beinahe das ganze Schwefelkupfer des Kupferkieses und eine viel geringere Menge Schwefeleisen enthält. Dieser Kupferstein ist folglich ein geschwefeltes Kupfererz, welches viel mehr Kupfer enthält, als das ursprüngliche Kupferkies. Man unterwirft den Kupferstein von Neuem dem Röstprozeß, schmilzt ihn dann mit kieselsäurehaltigen Schlacken und nicht selten auch

mit oxydirten Kupfererzen, wenn man dieselben zur Disposition hat. Diese Arbeit gibt eine neue Schlacke, welche einen großen Theil des Eisens aus dem ersten Kupferstein enthält und einen zweiten, welcher viel reicher an Kupfer ist, als der erstere. Man wiederholt dies Verfahren so lange, bis man unreines Kupfer, nämlich Schwarzkupfer neben der Schlacke und einen letzten Kupferstein erhält. Dieser letztere Kupferstein wird entweder nochmals der nämlichen Procedur unterworfen oder einer andern Kupferstein-Schmelzung zugesetzt, so daß das Endproduct immer Schwarzkupfer ist, welches man schließlich dem Raffinirprozeß unterwirft.

Das Schwarzkupfer enthält noch etwas Schwefel so wie einige fremdartige Metalle und vorzüglich noch etwas Eisen. Dasselbe wird von Neuem geschmolzen, wobei man auf das geschmolzene Metall den Luftstrom des Gebläses wirken läßt. Diese Substanzen, welche leichter sind als das Kupfer, oxydiren sich zuerst, der Schwefel entweicht als schweflige Säure, die Oxyde der Metalle so wie etwas Kupferoxydul, welches sich immer in gewisser Menge bildet, vereinigt sich mit der Asche des Brennmaterials. Man beendet die Schmelzung, wenn das Kupfer sich als hinreichend rein erweist.

XIII. Quecksilber.

Aequivalent = 1250,0.

§. 631. Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem Zustande erscheint; es ist in einer Temperatur unter 40° starr und bildet alsdann eine weiße sehr glänzende Metallmasse, welche sehr viel Aehnlichkeit mit dem Silber hat. Das starre Quecksilber ist geschmeidig und plattet sich leicht unter dem Hammer; man kann daraus Medaillen schlagen. Es herrscht bisweilen in den Polargegenden eine Kälte, welche beträchtlich genug ist, um das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Man kann auch das Quecksilber in einem Kältegemisch aus fester Kohlensäure und aus Aether (§. 189) zum Gefrieren bringen; ebenso erhält man es starr mittelst eines Kältegemisches aus Eis und krystallisirtem Chlorcalcium (§. 318).

Die Dichtigkeit des starren Quecksilbers ist bei einer Temperatur, welche etwas unter seinem Gefrierpunkte liegt, 14,4 gefunden worden. Die Dichtigkeit des flüssigen Quecksilbers ist 13,596 in einer Temperatur von 0°. Das Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis auf 100° um 0,018153 seines Volums aus, oder um $\frac{1}{5508}$ für jeden Centigrad. Es kocht in einer Temperatur von 350° des Luftthermometers. Die Dampfdichte des Quecksilbers ist 6,976. Die Tension der Quecksilberdämpfe ist schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, jedoch bei derselben zu schwach, als daß sie mit Genauigkeit gemessen werden könnte. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers ist durch den Einfluß, welchen dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur in der Entfernung auf jodirte, bereits dem Lichte ausgesetzte Daguerresche Platten ausübt, völlig außer Zweifel gesetzt. Die Quecksilberkügelchen, welche sich an der obern Wandung des leeren Raums im Barometer verdichten, setzen ebenfalls die Flüchtigkeit des Quecksilbers außer allen Zweifel. In einer Temperatur von 100° ist die Tension der Quecksilberdämpfe ohngefähr ½ Millimeter. Läßt man in einer Glasretorte Quecksilber mit Wasser kochen, so geht eine beträchtliche Menge des Quecksilbers bei der Destillation mit über.

Ist das Quecksilber rein, so hängt es weder am Glase noch am Porzellan an, sondern fließt, ohne seinen Weg durch eine Spur zu bezeichnen, frei herab; enthält es jedoch fremde Metalle oder selbst blos Quecksilberoxyd, so hängt es dagegen an genannten Substanzen mehr oder weniger an. Fließt es langsam über eine schief gehaltene Glasplatte, so bilden sich keine sphärischen Kügelchen mehr, sondern verlängerte thränenförmige Tropfen, welche an ihrer Oberfläche gerieft erscheinen; diese Tropfen lassen ein am Glase anhängendes graues Häutchen zurück und man sagt in der technischen Sprache, das Quecksilber hinterläßt einen Schwanz.

Das Reinigen des Quecksilbers findet durch Destillation statt; ein beträchtlicher Theil der fremdartigen Metalle geht jedoch bei der Destillation mit über und man kann durch bloße Destillation nicht erwarten, vollkommen reines Quecksilber zu erhalten. Man bringt deshalb das destillirte Quecksilber in eine Porzellanschale, gießt ge-

wöhnliche Salpetersäure, welche mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, darauf und erhitzt das Ganze auf 50 bis 60°. Es bildet sich salpetersaures Quecksilberoxydul; dieses Salz sowohl als die freie Säure reagiren auf die fremdartigen Metalle und diese lösen sich in der sauren Flüssigkeit auf. Das Quecksilberoxyd, welches sich in Berührung mit der Luft bei der Destillation etwa gebildet hat, wird ebenfalls gelöst. Man läßt die Säure 24 Stunden lang auf das Ganze wirken, indem man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Endlich erwärmt man die Masse vorsichtig, um das Wasser zu verdunsten, das salpetersaure Quecksilberoxydul bleibt als krystallinische Kruste zurück, welche man entfernt, worauf man das Quecksilber möglichst rasch mit viel Wasser wäscht, dasselbe zunächst mit Fließpapier, alsdann unter einer Glasglocke über gebranntem Kalk trocknet.

Das Quecksilber übt auf die animalische Oekonomie, wenn es längere Zeit mit dem Organismus in Berührung ist, einen höchst verderblichen Einfluß aus. Bei Arbeitern, welche fortwährend mit diesem Metalle zu thun haben oder häufig seinen Dämpfen ausgesetzt sind, äußert sich die schädliche Wirkung des Quecksilbers durch Zittern der Glieder und reichlichen Speichelfluß.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift selbst in der Wärme das Quecksilber nicht merklich an, die verdünnte Schwefelsäure äußert ebenfalls keine Wirkung auf dieselbe, während concentrirte Schwefelsäure es in der Wärme leicht unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt.

Salpetersäure löst Quecksilber schon in der Kälte auf; war die Säure verdünnt, so entwickelt sich Stickstoffoxyd.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Sauerstoff.

§. **632.** Wir kennen zwei Verbindungen des Quecksilbers mit dem Sauerstoff: die weniger oxydirte, welche wir mit dem Namen schwarzes Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul bezeichnen wollen, ist nach der Formel Hg^2O zusammengesetzt; die höher oxydirte, welche wir rothes Quecksilberoxyd oder schlechtweg Quecksilberoxyd nennen wollen, entspricht der Formel HgO.

Das Quecksilberoxydul Hg^2O ist eine wenig beständige Verbindung, es bildet aber mit den Säuren charakteristische, leicht krystallisirbare Salze. Man erhält es, wenn man eins seiner Salze z. B. salpetersaures Quecksilberoxydul durch kaustisches Kali niederschlägt: es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher sich freiwillig in rothes Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt. Es reicht hin, dieses schwarze Pulver eine Zeit lang in einem Mörser zu reiben, um in demselben kleine Kügelchen von metallischem Quecksilber zu erzeugen. Diese Zersetzung erfolgt noch viel schneller in einer Temperatur von 100° oder unter dem Einfluß des directen Sonnenlichts schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Quecksilberoxyd HgO bildet sich, wenn man metallisches Quecksilber in Berührung mit der atmosphärischen Luft einer höheren Temperatur aussetzt; hierdurch erhält man jedoch immer nur eine geringe Menge Oxyd. Viel leichter läßt es sich durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls in mäßiger Wärme darstellen. Man erhält dasselbe Oxyd, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul $Hg^2O.NO^5$ oder salpetersaures Quecksilberoxyd $HgO.NO^5$ calcinirt, doch ist das Ansehen des so erhaltenen Products etwas verschieden je nach der Natur des salpetersauren Salzes, welchem es seine Entstehung verdankt. Das fein krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxyd gibt z. B. krystallinisches Quecksilberoxyd von ziegelrother Farbe; während das salpetersaure Quecksilberoxydul $Hg^2.NO^5$ ein orangegelbes Oxyd gibt. Gießt man Kali in eine Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds $HgO.NO^5$, so erhält man einen gelben Niederschlag von wasserfreiem Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydulsalze.

§. **633.** Das Quecksilberoxydul Hg^2O bildet mit dem größten Theile der Säuren Salze von bestimmter Zusammensetzung; man bezeichnet diese Salze bisweilen mit dem Namen Quecksilbersalze in Minimo. Man erhält salpetersaures Quecksilberoxydul, wenn man Quecksilber durch verdünnte Salpetersäure in der Wärme auflöst und dabei Sorge trägt, daß Quecksilber im Ueberschuß vorhanden ist. Man erhält ebenfalls schwefelsaures Quecksilberoxydul

durch Erhitzen von überschüssigem Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure. Mehrere Quecksilberoxydulsalze werden übrigens leicht durch Doppelzersetzungen dargestellt.

Das Quecksilberoxydul bildet häufig mit einer und derselben Säure verschiedene Salze. Die neutralen Salze sind farblos, wenn die Säure selbst nicht gefärbt war; die basischen Salze jedoch besitzen eine gelbe Farbe. Letztere Salze sind im Wasser unlöslich, während der größte Theil der neutralen Salze darin löslich ist und farblose Flüssigkeiten gibt. Einige neutrale Quecksilberoxydulsalze zersetzen sich durch Wasser in basische Salze, welche sich ausscheiden, und in sehr saure Salze, welche gelöst bleiben. Die Quecksilberoxydulsalze lassen sich leicht an folgenden Charakteren erkennen:

Kaustische Alkalien und Ammoniak erzeugen einen schwarzen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Dieser Niederschlag läßt, schwach erhitzt, sehr bald metallische Quecksilberkügelchen sichtbar werden. Reibt man denselben auf einem oxydfreien Kupferblech, so nimmt letzteres, indem es sich mit Quecksilber legirt, eine weiße Farbe an. Die kohlensauren Alkalien erzeugen schmuziggelbe Niederschläge, welche sich leicht schwärzen.

Kaliumeisencyanür gibt einen weißen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff schlägt die Quecksilberoxydulsalze schwarz nieder, die Sulphide der Schwefelalkalien erzeugen denselben Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels nicht löst.

Chlorwasserstoffsäure wie die Chlorverbindungen geben einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür Hg^2Cl, welcher in verdünnten Säuren und im Wasser vollständig unlöslich ist.

Jodkalium gibt einen gelbgrünlichen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels wieder löst.

Eisen, Zink und Kupfer schlagen das Quecksilber als Amalgam nieder.

Quecksilberoxydsalze.

§. 634. Die neutralen Salze des Quecksilberoxyds HgO sind farblos, während die basischen Salze gelb erscheinen. Ihre Lösungen zeigen folgende Reactionen:

Kaustisches Kali und Natron geben, in Ueberschuß zugesetzt, einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Das Ammoniak erzeugt im Allgemeinen weiße Niederschläge, welche entweder Ammoniak oder das eine oder andere seiner Elemente enthalten.

Kohlensaures Kali erzeugt einen rothen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels nicht wieder löst. Kohlensaures Ammoniak gibt einen weißen Niederschlag. Die phosphor- und arseniksauren Alkalien bilden weiße in einem Ueberschuß der Säure leicht lösliche Niederschläge. Schwefelwasserstoff erzeugt, in geringen Mengen zugesetzt, einen weißen Niederschlag, welcher Schwefelwasserstoff und zugleich die Elemente des Quecksilbersalzes enthält; in größerer Menge angewandt erzeugt Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag. Läßt man aber die Lösung des Quecksilbersalzes mit einem Ueberschuß von Schwefelwasserstoff digeriren, so wird der Niederschlag schwarz; der schwarze Niederschlag besteht alsdann aus Schwefelquecksilber HgS. Die Sulphide der Schwefelalkalien geben weiße oder orangefarbene Niederschläge, wenn man sie in geringerer Menge anwendet; setzt man sie in Ueberschuß hinzu, so wird der Niederschlag schwarz.

Kaliumeisencyanür schlägt die Auflösungen der Quecksilberoxydsalze weiß nieder; der Niederschlag färbt sich jedoch bei längerer Berührung mit der Luft blau. Die Doppelcyanverbindung von Quecksilber und Eisen zersetzt sich unter Bildung von Quecksilbercyanid, welches sich auflöst, und von Berliner Blau, welches sich ausscheidet.

Jodkalium gibt einen schönen rothen Niederschlag, welcher sich sowohl in einem Ueberschuß von Jodkalium, als auch in einem Ueberschuß des Quecksilbersalzes lösen kann. In beiden Fällen erzeugen sich lösliche Doppeljodsalze.

Chlorwasserstoffsäure und die Lösungen der Chlorverbindungen bewirken in den Lösungen der Quecksilberoxydsalze keinen Niederschlag, im Fall letztere nicht zu concentrirt sind. Hierdurch unterscheiden sich die Quecksilberoxydsalze sehr wesentlich von den Oxydulsalzen, welche in diesem Falle einen weißen Niederschlag Hg^2Cl geben, in welchem Zustande der Concentration ihre Lösungen sich auch befinden mögen.

Um zu erkennen, ob eine Quecksilberlösung zugleich Quecksilberoxyd und -Oxydul enthält, setzt man zu derselben Chlorwasserstoffsäure. Alles Quecksilber, welches als Oxydul vorhanden war, schlägt sich als Quecksilberchlorür Hg^2Cl nieder, während das Quecksilberoxyd in Auflösung bleibt. Man braucht also blos sich zu überzeugen, ob die filtrirte Lösung durch Kali einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd oder Jodkalium einen rothen Niederschlag gibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

§. **635.** Man erhält salpetersaures Quecksilberoxyd, wenn man Quecksilber in einem Ueberschuß von Salpetersäure in der Wärme behandelt und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhält, bis sich keine röthlichen Dämpfe mehr erzeugen. Man kann annehmen, daß neutrales Salz in der sauren Lösung existirt, aber beim Verdampfen derselben sich ersteres zersetzt, weshalb beim Abkühlen Krystalle von basisch salpetersaurem Silberoxyd $2AgO.NO^5 + 2HO$ sich bilden.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

§. **636.** Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird durch Erhitzen von Quecksilber in einem Ueberschuß concentrirter Schwefelsäure erhalten; das Quecksilber verwandelt sich in ein weißes Pulver. Man muß jedoch das Abdampfen der Flüssigkeit so lange fortsetzen, bis sich reichliche Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln, widrigenfalls das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul vermengt ist. Man stellt diese Verbindung sehr häufig in chemischen Fabriken dar, weil sie zur Bereitung des Quecksilberchlorids HgCl dient. Sie zersetzt sich, wenn man sie mit einer größeren Menge Wasser behandelt, in ein gelbes basisches Salz $3HgO.SO^3$, welches in der Medicin unter dem Namen turpethum minerale angewendet wird, und in ein sehr saures Salz, welches beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt; das turpethum minerale zersetzt sich, selbst wenn man es mit Wasser kocht und es bleibt schließlich nur Quecksilberoxyd übrig.

Chromsaures Quecksilberoxyd. — Man erhält dieses

Salz, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd in eine Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali gießt; es schlägt sich in Gestalt eines ziegelrothen Pulvers nieder.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel.

§. 637. Läßt man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes streichen, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher aus Schwefelquecksilber Hg^2S besteht und dem Quecksilberoxydul Hg^2O entspricht; wenn man aber die Temperatur erhöht, so verwandelt sich dieser Niederschlag schnell und selbst unter Wasser in metallisches Quecksilber und in Schwefelquecksilber HgS.

Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes, so erhält man anfangs einen weißen Niederschlag, welcher aus einer Verbindung des Schwefelquecksilbers HgS mit dem der Behandlung unterworfenen Quecksilbersalze besteht. So verwandelt sich z. B. schwefelsaures Quecksilberoxyd $HgO.SO^3$ in eine Verbindung, welche nach der Formel $HgO.SO^3 + 2HgS$ zusammengesetzt ist. Das salpetersaure Quecksilberoxyd $HgO.NO^5$ gibt eine Verbindung, welche der Formel $HgO.NO^5 + 2HgS$ entspricht. Das Quecksilberchlorid $HgCl$ gibt folgendes Product: $HgCl + 2HgS$. Leitet man aber so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, bis sie vollständig gesättigt ist, so wird der Niederschlag schwarz und hat sich dann vollständig in Schwefelquecksilber HgS verwandelt. Dieser Niederschlag sublimirt, wenn man ihn in einer Retorte erhitzt, unverändert, und erzeugt ein rothes Product von faserig krystallinischer Textur, welches dieselbe Zusammensetzung wie der schwarze Niederschlag besitzt; dieses rothe Product ist der bekannte Zinnober. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Schwefel und Quecksilber entsprechend lange Zeit in einem Mörser zusammen reibt: es bildet sich eine schwarze Substanz, welche man in der Medicin bisweilen unter dem Namen aethiops minerale anwendet. Um Schwefelquecksilber HgS zu erhalten, ist es vortheilhaft, 6 Theile Quecksilber und 1 Theil Schwefel zusammen zu reiben; die schwarze Substanz, welche man da-

durch erhält, gibt bei der Sublimation Zinnober. Das Schwefelquecksilber HgS findet sich in der Natur und man begegnet demselben gewöhnlich in dichten, dunkelrothen Massen, bisweilen findet es sich auch in schönen durchsichtigen rothen Krystallen, deren Grundgestalt ein Rhomboëder von 71° ist. Es ist das hauptsächlichste Quecksilbererz.

Das Schwefelquecksilber HgS besitzt bisweilen eine rothe Farbe, welche schöner ist, als die des sublimirten Zinnobers; man bedient sich derselben in der Oel- und Aquarellmalerei unter dem Namen Vermillon.

Das schönste Vermillon erhält man, wenn man bei Gegenwart von Wasser auf schwarzes Schwefelquecksilber die Polysulphurete der Alkalien einwirken läßt. Man reibt 2 bis 3 Stunden hindurch 300 Theile Quecksilber und 114 Theile Schwefel innig zusammen, worauf man zu dem Gemenge 75 Theile Kali und 400 Theile Wasser setzt. Das Ganze wird einer Temperatur von ungefähr 45° ausgesetzt und von Zeit zu Zeit umgerührt. Der schwarze Niederschlag röthet sich sehr schnell und wird, sobald er die entsprechende Farbennüance angenommen hat, rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen. Wollte man dem Schwefelalkali längere Einwirkung gestatten, so würde sich die Masse von Neuem braun färben. Man erhält gleichfalls Vermillon von einer schönen Farbennüance, wenn man gewöhnlichen Zinnober in Form eines kaum fühlbaren Pulvers bei einer Temperatur von kaum 50° der Einwirkung eines Schwefelalkalis aussetzt. Die Veränderung der Farbe, welche das schwarze Schwefelquecksilber in Berührung mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium erleidet, ist noch nicht vollständig erklärt.

Der Zinnober läßt sich sehr leicht in Berührung mit der Luft rösten, es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelquecksilber destillirt über. Der Zinnober wird leicht durch Wasserstoff, durch Kohle und durch eine große Zahl von Metallen zersetzt. Nicht oxydirende Säuren greifen ihn nur schwierig an, während concentrirte Salpetersäure und namentlich Königswasser sehr leicht auf ihn einwirkt.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Chlor.

§. 638. Man kennt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit dem Chlor:

Quecksilberchlorür Hg^2Cl, gewöhnlich Calomel genannt;

Quecksilberchlorid HgCl oder Sublimat.

Das Quecksilberchlorür Hg^2Cl erhält man dadurch, daß man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in gewöhnliches Salzwasser gießt, wobei das Quecksilberchlorür Hg^2Cl in Gestalt eines weißen Pulvers ausscheidet. Man kann es auch durch Einwirkung des metallischen Quecksilbers auf Quecksilberchlorid HgCl erhalten. Zu diesem Zweck mengt man 4 Theile Quecksilberchlorid oder Sublimat mit 3 Theilen Quecksilber und reibt das Gemenge, während man es von Zeit zu Zeit mit Alkohol befeuchtet, um den schädlich wirkenden Staub des Sublimats zu vermeiden, entsprechend lange Zeit gehörig unter einander. Das Ganze wird hierauf auf einem Sandbade in einem großen Kolben erhitzt. Das Calomel sublimirt und verdichtet sich an den obern Wandungen des Kolbens. Da das Product leicht mit etwas Sublimat gemengt sein kann, so ist es wesentlich nothwendig, dasselbe in feines Pulver zu verwandeln und so lange mit kochendem Wasser zu waschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Kali oder durch Schwefelwasserstoff getrübt wird. In den chemischen Fabriken stellt man das Calomel durch Erhitzen eines Gemenges aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul $Hg^2O.SO^3$ und Kochsalz dar, da aber die Darstellung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls mit mehr oder weniger Schwierigkeit verknüpft ist, so ersetzt man dieses Salz durch ein Gemenge aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul $HgO.SO^3$ und metallischem Quecksilber. Man nimmt 16 Theile Quecksilber und theilt sie in 2 gleiche Theile. Der erstere Theil wird in schwefelsaures Quecksilberoxyd (§. 636) verwandelt und letzteres wird hierauf mit dem zweiten Theile innig vermengt; das Gemenge wird möglichst innig durch genaues Reiben mit 3 Theilen Kochsalz vermengt und der Sublimation unterworfen.

Das in der Pharmacie Anwendung findende Quecksilberchlorür muß äußerst fein gepulvert sein, weil es viel leichter ist, es in diesem Zustande vollständig von Quecksilberchlorid zu befreien, welches auf

den animalischen Organismus einen höchst gefährlichen Einfluß ausübt. Man erhält es sofort als ein kaum fühlbares Pulver, wenn man die Destillation desselben in einem Gefäß vornimmt, dessen kurzer und weiter Hals in eine weite Vorlage mündet, in welcher sich die Calomeldämpfe, ehe sie mit den Wänden in Berührung kommen, verdichten. Man bedient sich gewöhnlich als Vorlage eines irdenen Ballons. Das so erhaltene Quecksilberchlorür muß so lange in kochendem Wasser ausgewaschen werden, als das Waschwasser sich noch durch Kali und Schwefelwasserstoff trübt.

Das Quecksilberchlorür ist im Wasser äußerst wenig löslich; eine Lösung aus 1 Theil Chlorwasserstoffsäure in 250,000 Theilen Wasser wird noch sehr merklich durch salpetersaures Quecksilberoxydul getrübt.

Das Calomel findet in der Medicin als Purgirmittel und Gegenmittel gegen Würmer Anwendung; man bedient sich desselben auch bei Behandlung syphilitischer Krankheiten.

§. **639.** Quecksilberchlorid HgCl oder Sublimat. — Man kann das Sublimat durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser darstellen, welches überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält. Man löst es in kochendem Wasser wieder auf; der größte Theil des Quecksilberchlorids scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in spießigen Krystallen aus. Man stellt gewöhnlich diese Verbindung im Großen dadurch dar, daß man auf einem Sandbade in einer Retorte oder einem großen Kolben ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd $HgO.SO^3$ und Kochsalz erhitzt; das Quecksilberchlorid sublimirt an den oberen Theilen des Destillirgefäßes. Da die Sublimatdämpfe der Gesundheit äußerst nachtheilig sind, so muß man die Sublimation desselben unbedingt unter einer gut ziehenden Esse vornehmen. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd enthält häufig etwas schwefelsaures Quecksilberoxydul, welches bei seiner Einwirkung auf das Kochsalz etwas Calomel erzeugt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, setzt man zu dem Gemenge gewöhnlich etwas Mangansuperoxyd hinzu. Das Sublimat schmilzt in einer Temperatur, welche bedeutend niedriger als diejenige ist, bei welcher es unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre destillirt; man bedient sich dieser

Eigenschaft, um dem sublimirten Producte einen größeren Zusammenhang zu geben. Zu diesem Zweck erhöht man gegen das Ende der Operation die Temperatur schnell, wodurch sich das Sublimat sehr stark verdichtet, indem es zu schmelzen beginnt. Sind die Destillationsgefäße erkaltet, so erhält man durch Zerschlagen derselben das Sublimat in Gestalt mehr oder weniger starker Brode.

Das Quecksilberchlorid ist farblos und besitzt ein spezifisches Gewicht von 6,5. Es schmilzt ungefähr bei 265° und kocht unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre bei 295°. Sein Dampf ist farblos und besitzt eine Dichtigkeit von 9,42.

Das Sublimat löst sich in 16 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Wasser auf. Im Alkohol ist es bedeutend löslicher als im Wasser; $2\frac{1}{3}$ Theile kalter absoluter Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Theile kochender Alkohol lösen 1 Theil Sublimat auf. Das Quecksilberchlorid ist auch im Aether sehr leicht löslich, denn 3 Theile kalter Aether lösen 1 Theil davon auf.

Das Quecksilberchlorid löst sich in großer Menge, namentlich bei erhöhter Temperatur in einer Chlorwasserstoffsäure haltigen Flüssigkeit auf. Die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Man bedient sich sehr häufig des Sublimats in den chemischen Laboratorien zur Darstellung von Chlorverbindungen; so haben wir z. B. gesehen (§. 576), daß man Zinnchlorid durch Destilliren eines Gemenges aus 1 Theil Zinnfeile und 5 Theilen Sublimat erhält. Mehrere Substanzen entziehen dem Sublimat auch auf nassem Wege 1 Theil seines Chlors, indem sie es in Calomel verwandeln; diese Zersetzungen erfolgen besonders leicht unter dem Einfluß des directen Sonnenlichts.

Das Sublimat findet bisweilen in der Medicin Anwendung, es ist jedoch ein sehr gefährliches Heilmittel, dessen man sich mit äußerster Vorsicht bedienen muß. Man bedient sich desselben vortheilhafterweise, um Holz vor dem Angriff der Insekten zu schützen. Man verhindert namentlich dadurch das Ueberhandnehmen der Wanzen in hölzernen Betten, daß man letztere mit einer schwachen Lösung von Sublimat tränkt; ebenso schützt man die Gegenstände der natur-

historischen Kabinette so wie anatomische Präparate vor der Zerstörung durch Insecten, wenn man sie mit Sublimat imprägnirt.

Ammoniak, zu Sublimatlösungen gesetzt, erzeugt weiße Niederschläge, welche die Flüssigkeit in eine Emulsion verwandeln und eine sehr veränderliche Zusammensetzung besitzen. Man faßt seit längerer Zeit diese Niederschläge unter dem Namen weißes Sublimat zusammen, ist jedoch in neuerer Zeit dahin gelangt, unter denselben mehrere bestimmte Verbindungen zu unterscheiden.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Jod.

§. 640. Gießt man Jodkalium in eine Sublimatlösung, so erhält man einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid. Das Quecksilberjodid löst sich in großer Menge in einer heißen Auflösung von Jodkalium und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit beträchtlichen Theils in schönen rothen Krystallen aus. Erhitzt man das Quecksilberjodid, so verwandelt es plötzlich seine Farbe in ein helleres Gelb; erhitzt man es mehr, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt sehr bald zu gelben Krystallen. Das Quecksilberjodid erscheint in zwei besonderen Modificationen, welche sich durch ihre Farbe unterscheiden und ebenfalls in zwei verschiedenen Krystallformen auftreten.

Man erhält Quecksilberjodür Hg^2J, wenn man Jodkalium in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gießt. Das Quecksilberjodür erscheint als schmutziggrüner Niederschlag, welcher sich bei schnellem Erhitzen unverändert verflüchtigt, bei langsamem Erhitzen jedoch sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberjodid verwandelt.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Cyan.

§. 641. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Quecksilbers mit dem Cyan, und diese entspricht dem Quecksilberoxyd HgO. Diese Verbindung wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure erhalten. Man wendet zu diesem Zwecke verdünnte Cyanwasserstoffsäure an, welche man durch Zersetzung einer Lösung von Kaliumeisencyanür mittelst verdünnter Schwefelsäure erhält. Das Cyanquecksilber wird in den chemischen Laboratorien gewöhnlich dadurch dargestellt, daß man 2 Theile Berlinerblau und 1 Theil

Quecksilberoxyd mit 8 Theilen Wasser sieden läßt. Die kochende Lösung wird filtrirt und gibt beim Abkühlen weiße prismatische Krystalle von wasserfreiem Cyanquecksilber HgCy oder HgC^2N. Sehr häufig enthält die Flüssigkeit etwas Eisen in Lösung; man läßt sie alsdann mit etwas Quecksilberoxyd kochen, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Man erhält gleichfalls Cyanquecksilber, wenn man 2 Th. Kaliumeisencyanür und 3 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd, welche Salze in 15 bis 20 Th. Wasser gelöst werden, längere Zeit sieden läßt. Die Flüssigkeit hinterläßt beim Abkühlen Krystalle von Quecksilbercyanid.

Quecksilberlegirungen oder Amalgame.

§. 642. Quecksilber verbindet sich mit einer großen Zahl von Metallen und bildet Legirungen, sogenannte Amalgame, welche flüssig sind, wenn das Quecksilber bedeutend vorherrscht, während sie starr erscheinen, wenn das Metall, welches sich mit Quecksilber verbunden hat, in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Eine sehr geringe Menge eines fremden Metalls reicht hin, um die Flüssigkeit des Quecksilbers so wie die anderen physikalischen Eigenschaften desselben vollständig zu verändern.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Kalium und Natrium unter Wärmeentwickelung, und bildet damit teigförmige Amalgame, durch welche das Wasser zersetzt wird. Mit dem Blei und Zinn erzeugt das Quecksilber Amalgame, deren Consistenz nach dem Gehalt des legirten Metalls wesentlich verschieden ist. Erhitzt man diese Amalgame in der Weise, daß sie vollkommen flüssig werden, so scheiden sich bei langsamem Abkühlen der flüssigen Masse feste Amalgamkrystalle aus, welche als Verbindungen in bestimmten chemischen Verhältnissen erscheinen. Man findet in der Natur ein krystallisirtes Silberamalgam. Die Amalgame zersetzen sich leicht durch die Hitze, wobei sich das Quecksilber durch Destillation völlig von ihnen abscheidet.

Die Spiegelbelegung besteht aus einem Zinnamalgame.

Der Quecksilberhüttenprozeß.

§. 643. Das hauptsächlichste Quecksilbererz ist das Schwefelquecksilber oder der Zinnober (§. 637). Die Quecksilbergruben von

Almaden in Spanien und die von Idria in Illyrien geben beinahe die ganze Menge Quecksilber, welche in den Künsten und Gewerben Verwendung findet. Man häuft die Erze in großen gemauerten Kammern auf, deren Wandungen eine große Zahl von Oeffnungen besitzen, welche einen fortwährenden Wechsel der frischen Luft gestatten. Diese Kammern stehen mit anderen reihenförmig hintereinander liegenden Kammern in Verbindung, welche letztere die Stelle der Condensationsapparate vertreten. Man verbrennt Holz auf einem unter den Erzen befindlichen Roste; das Schwefelquecksilber fängt Feuer und der Schwefel verwandelt sich in schweflige Säure; das hierdurch freigewordene Quecksilber verflüchtigt sich, verdichtet sich in den Kammern und fließt in ein gemeinschaftliches Sammelgefäß. In Almaden ersetzt man die Condensationskammern durch mehrere Reihen von Vorlagen aus gebranntem Thone, welche auf einer geneigten Terrasse stehen; das Quecksilber verdichtet sich in diesen Vorstößen, sogenannten Aludelen und fließt in eine Rinne nach dem gemeinschaftlichen Sammelbecken.

XV. Silber.

Aequivalent = 1350,0.

§. **644.** Das Silber unserer Münzen und unserer Bijouteriegegenstände ist nicht vollkommen rein; es enthält eine gewisse Quantität Kupfer. Um reines Silber darzustellen, löst man eine Silberlegirung in Salpetersäure und versetzt die Lösung mit Kochsalz, wodurch das Silber als unlösliches Chlorsilber niedergeschlagen wird, während die anderen Metalle in Auflösung bleiben. Man mischt 100 Theile von diesem Chlorsilber in getrocknetem Zustande mit 70 Theilen Kreide und 4 bis 5 Theilen Kohle, worauf das Gemenge in einem irdenen Schmelztiegel eingetragen und einer starken Weißglühhitze ausgesetzt wird. Es entwickelt sich Kohlenoxydgas und es bildet sich Chlorcalcium unter Ausscheidung von metallischem Silber. Nach der Abkühlung findet man das Silber am Boden des Tiegels zu einem Metallkönig vereinigt, welcher mit einer Schlacke von Chlorcalcium bedeckt ist.

Das Silber unterscheidet sich von allen andern Metallen durch seine schöne weiße Farbe und seinen starken Glanz, welcher an der Luft sich nicht trübt, vorausgesetzt, daß letztere keine Schwefeldämpfe enthält. Die Dichtigkeit des Silbers ist 10,5. Das Silber ist härter als das Gold, aber weicher als das Kupfer; durch Zusatz einer geringen Menge Kupfer wird seine Härte erhöht. Es ist nächst dem Golde das geschmeidigste Metall; man kann es durch Hämmern zu äußerst dünnen Blättchen ausschlagen und mittelst geeigneter Vorrichtungen zu außerordentlich feinem Draht ausziehen. Es besitzt auch eine ziemlich bedeutende Zähigkeit, denn ein Draht von 2 Millimeter Durchmesser reißt erst bei einer Belastung von 85 Kilogramm. Das Silber schmilzt in der Weißglühhitze; man schätzt die Temperatur seines Schmelzpunktes ungefähr auf 1000° des Luftthermometers. Es stößt in der Hitze des Gebläsefeuers merkliche Dämpfe aus und verdampft sofort, wenn man es derjenigen Hitze aussetzt, welche zwischen zwei Kohlenspitzen erzeugt wird, in welche die beiden Entlader einer starken elektrischen Säule ausmünden.

Das Silber absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff; es vereinigt sich ebenso wenig bei hohen Temperaturen mit dem Sauerstoff zu einer beständigen Verbindung. Ist jedoch geschmolzenes ganz reines Silber einige Zeit lang mit Luft in Berührung, so absorbirt dasselbe eine nicht unansehnliche Menge Sauerstoff, welcher aber beim Erstarren des geschmolzenen Silbers vollständig wieder entweicht. Das Gas schleudert bei seinem Entweichen häufig etwas Metall aus den Tiegel. Man zeigt diese Sauerstoffabsorption durch folgenden Versuch: man schmilzt in einem irdenen Tiegel 3 oder 4 Kilogr. reines Silber; befindet sich das Metall in einer hohen Weißgluth, so entfernt man den Deckel des Tiegels und streuet in kleinen Priesen nach und nach etwas Salpeter auf die geschmolzene Masse; letztere zersetzt sich und erzeugt eine Sauerstoffatmosphäre in dem Tiegel. Nach Zusatz der letzten Priese Salpeter läßt man den Tiegel ½ Stunde lang bedeckt, ohne die Temperatur zu erniedrigen; nach Verlauf dieser Zeit faßt man ihn mit einer Zange und taucht ihn in eine Wasserwanne unter eine mit Wasser gefüllte Glocke; das absorbirte Sauerstoffgas wird sogleich wieder frei und sammelt sich unter der Glocke. In dem Momente, in welchem man den weiß-

glühenden Tiegel ins Wasser taucht, entsteht oft eine heftige Explosion; es ist also bei Anstellung dieses Versuchs die größte Vorsicht unerläßlich.

Man hat sich überzeugt, daß das Silber sein 22faches Volum Sauerstoffgas auf diese Weise absorbiren kann. Die Anwesenheit einer höchst geringen Menge fremder Metalle reicht hin, dem Silber diese Eigenschaft zu entziehen.

Das Silber oxydirt sich nicht, wenn es in Berührung mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien bei Rothglühhitze geschmolzen wird. Es ist dies die Ursache, daß man sich silberner Schmelztiegel bedienen kann, wenn man zum Zweck der chemischen Analyse Substanzen mit Aetzkali oder Salpeter aufschließen will, wodurch Platintiegel sehr stark angegriffen werden würden. Allein das Silber leidet in Berührung mit geschmolzenen kieselsauren Alkalien sehr bedeutend; es bildet sich Silberoxyd, welches sich in der kieselsauren Verbindung löst und dieselbe gelb färbt.

Das Silber zersetzt wäßrige Chlorwasserstoffsäure nur in sehr geringem Grade, und es erfolgt nur dann eine Einwirkung, wenn dasselbe in fein zertheiltem Zustande mit ihr gekocht wird. Verdünnte Schwefelsäure greift das Silber nicht an, während es in der Hitze sehr leicht von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird; es entwickelt sich schwefligsaures Gas, während schwefelsaures Silberoxyd gebildet wird. Salpetersäure greift das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur an; es entwickelt sich Stickoxydgas, während salpetersaures Silberoxyd gebildet wird. Schwefelwasserstoffgas wird durch Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; ein blankes Silberplättchen schwärzt sich augenblicklich in Schwefelwasserstoffwasser, indem es sich mit einem schwarzen Häutchen von Schwefelsilber überzieht. Das Silber wird schon in der Kälte von Chlor, Jod und Brom angegriffen.

Verbindungen des Silbers mit dem Sauerstoff.

§. 645. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen des Silbers mit dem Sauerstoff:

Silberoxydul . . . . Ag^2O;
Silberoxyd. . . . . . AgO;
Silbersuperoxyd . . AgO^2.

Blos das Silberoxyd gewährt einiges Interesse.

Man erhält das Silberoxyd AgO, wenn man in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd kaustisches Kali in Ueberschuß setzt; es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, Silberoxydhydrat. Dieses Hydrat verliert sehr leicht sein Wasser in luftleerem Raume, oder in mäßiger Wärme und verwandelt sich dabei in ein olivfarbenes Pulver, wasserfreies Silberoxyd. Das Silberoxyd verliert in der Hitze sehr leicht seinen Sauerstoff; es zersetzt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. Silberoxydhydrat löst sich in geringer Menge in Wasser, welches dadurch die Eigenschaft annimmt, auf Reactionsfarben alkalisch zu reagiren; mit den kaustischen Alkalien verbindet es sich nicht. Das Silberoxyd ist eine kräftige Base, welche sich mit den schwächsten Säuren verbindet, und selbst die stärksten Säuren vollständig neutralisirt. So ist z. B. salpetersaures Silberoxyd gegen Reactionsfarben völlig neutral.

Knallsilber.

§. 646. Läßt man Silberoxyd mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Ammoniak digeriren, so bildet sich ein schwarzes, heftig explodirendes Pulver. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man mit kaustischem Kali die Lösung eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak versetzt. Diese Verbindung, welche den Namen Knallsilber erhalten hat, detonnirt äußerst leicht und muß deshalb mit der größten Vorsicht behandelt werden. Ist das Knallsilber vollkommen trocken, so erfolgt die Explosion durch bloße Berührung desselben mit dem Bart einer Feder. Es explodirt unter Wasser, wenn letzteres bis auf 100° erhitzt wird. Die Chemiker stimmen in Bezug auf die Zusammensetzung des Knallsilbers nicht vollständig überein; einige betrachten es als eine Verbindung, welche durch directe Vereinigung des Silberoxyds mit dem Ammoniak entstanden sei, und bezeichnen es durch die Formel: $AgO.NH^3$; andere sehen es als Silberamid $AgNH^2$ an, dessen Entstehung sie nach folgender Gleichung erklären: $AgO + NH^3 = AgNH^2 + HO$; viele Chemiker endlich halten das Knallsilber ganz einfach für Stickstoffsilber, und meinen, der Vorgang, welchem

es seine Entstehung zu verdanken habe, werde durch die Formel: $3AgO + NH^3 = Ag^3N + 3HO$ ausgedrückt.

Silberoxydsalze.

§. 647. Es wurde bereits bemerkt (§. 645), daß das Silberoxyd eine kräftige Base sei, welche sich selbst mit der schwächsten Säure verbindet und in Beziehung auf die Reactionsfarben selbst die stärksten Säuren vollkommen neutralisirt. Unter Umständen verhält sich das Silberoxyd wie eine Base, welche stärker ist, als die Alkalien, denn sie zersetzt mehrere Salze der Alkalien, indem sie ihnen 1 Theil ihrer Säure entzieht; diese Zersetzung findet jedoch nur dann statt, wenn dabei sich Doppelsalze bilden können. Die Salze des Silberoxyds sind farblos, vorausgesetzt, daß die Säure farblos ist. Man erhält lösliche Silbersalze, wenn man kohlensaures Silberoxyd in den Säuren löst. Die unlöslichen Salze erhält man durch doppelte Zersetzung mittelst salpetersaurem Silberoxyd, welches durch Auflösen von Silber in Salpetersäure dargestellt wird. Die löslichen Silbersalze haben einen unangenehmen Metallgeschmack; sie sind sehr giftig. Alle Silbersalze schwärzen sich im Sonnenlichte; sie werden durch dasselbe unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die löslichen Silbersalze bieten folgende charakteristische Reactionen dar.

Kali und Natron geben braune Niederschläge von Oxydhydrat, welche im Ueberschuß des Reagens unlöslich sind. Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen denselben Niederschlag, doch löst sich letzterer in überschüssigem Ammoniak vollständig wieder auf. Enthält die Lösung einen großen Ueberschuß an Säure, so verursacht Ammoniak keine Trübung, weil sich ein Doppelsalz der Säure von Silberoxyd von Ammoniak bildet, welches von überschüssigem Ammoniak unzersetzbar ist. Kohlensaures Kali und Natron geben einen schmutzigweißen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, welcher sich nicht im Ueberschuß der Fällungsmittel löst. Kohlensaures Ammoniak erzeugt denselben Niederschlag; derselbe löst sich in einem Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak oder kaustischem Ammoniak wieder auf. Das Silberoxyd und das kohlensaure Silberoxyd, auf diese Weise erhalten, zersetzt sich leicht in der Wärme; man erhält eine schwammige Masse von metal-

lischem Silber, welche man leicht durch Druck verdichten kann, wodurch sie alle physikalischen Eigenschaften des geschmeidigen Silbers annimmt.

Schwefelwasserstoff erzeugt schwarze Niederschläge von Schwefelsilber; Ammoniumsulphhydrat gibt denselben schwarzen Niederschlag; derselbe löst sich in einem Ueberschuß von Ammoniumsulphhydrat nicht wieder auf.

Kaliumeisencyanür gibt einen weißen Niederschlag; durch Kaliumeisencyanid erhält man einen rothbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlorverbindungen geben in den Auflösungen der Silbersalze einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Schütteln der Flüssigkeit leicht zu einem käsigen Klumpen vereinigt, namentlich wenn die Lösung Salpetersäure im Ueberschuß enthält. Dieser Niederschlag ist in überschüssiger Salpetersäure unlöslich, während er sich im Gegentheil leicht in Ammoniak löst; sättigt man das Ammoniak durch eine Säure, so scheidet sich das Chlorsilber von Neuem wieder aus. Dieser Niederschlag schwärzt sich sehr bald durch das Licht und nimmt zunächst dabei eine violette Färbung an. Er unterscheidet sich dadurch von dem Quecksilberchlorür Hg^2Cl, welches sich niederschlägt, wenn man eine lösliche Chlorverbindung in die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes gießt, denn dieser Niederschlag bleibt sehr lange weiß. Bringt man ein Stückchen Zink oder Eisenblech mit dem feuchten Chlorsilber in Berührung, so zersetzt sich dasselbe und Silber wird im metallischen Zustande frei.

Lösliche Jodverbindungen bilden in den Silberlösungen einen gelblichweißen Niederschlag, welcher sich schwierig in einem großen Ueberschuß von Salpetersäure oder Ammoniak auflöst.

Das Silber wird durch sehr viele Metalle, namentlich durch Eisen, Zink und Kupfer, metallisch aus seinen Lösungen ausgeschieden. Quecksilber bewirkt dieselbe Zersetzung; allein das niedergeschlagene Silber vereinigt sich mit dem Quecksilber, bis letzteres völlig in ein festes Amalgam verwandelt ist; dann aber bildet das ferner sich ausscheidende Silber lange glänzende Nadeln, die oft die ganze Lösung erfüllen. Man hat diese Krystallisation D i a n e n b a u m genannt. Um sie zu erhalten, bringt man gewöhnlich in eine Lösung von salpeter-

saurem Silberoxyd Quecksilber, welches schon mit $^1/_6$ seines Gewichts Silber verbunden ist.

Salpetersaures Silberoxyd.

§. 648. Das Silber löst sich leicht in Salpetersäure; verdampft man die Flüssigkeit, so krystallisirt wasserfreies salpetersaures Silberoxyd in breiten farblosen Blättern heraus. Man stellt gewöhnlich das salpetersaure Silberoxyd in den Laboratorien aus Silbermünzen dar, welche $^1/_{10}$ ihres Gewichts Kupfer enthalten. Man löst diese Münzen in Salpetersäure und erhält dadurch eine blaue Flüssigkeit, welche zugleich salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Kupferoxyd enthält. Man verdampft diese Lösung zur Trockniß und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen desselben in einem Porzellantiegel. Das Schmelzen des salpetersauren Silberoxyds erfolgt in der Rothglühhitze; in dieser Temperatur zersetzt sich aber schon das salpetersaure Kupferoxyd und verwandelt sich in Kupferoxyd CuO, welches eine schwarze Masse bildet; man erhält die Temperatur, bis man sicher ist, daß das salpetersaure Kupferoxyd vollständig zersetzt ist. Man versichert sich dieser vollständigen Zersetzung, wenn man eine geringe Menge, so viel an einem Glasstabe hängen bleibt, von der geschmolzenen Masse in Wasser löst und zu der filtrirten Lösung überschüssiges Ammoniak setzt. Wenn die Flüssigkeit sich hierbei nicht mehr blau färbt, so ist man sicher, daß bereits alles salpetersaure Kupferoxyd zersetzt ist. Man löst nun das Ganze in Wasser auf und scheidet das Kupferoxyd durch Filtration ab.

Man kann auch mittelst Silberoxyd das Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit vorhanden ist, fällen. Nachdem man die Lösung der beiden salpetersauren Salze zur Trockniß eingedampft hat, um dadurch die überschüssige Säure zu verdrängen, wird der Rückstand mit Wasser behandelt. Man nimmt ungefähr $^1/_5$ der Flüssigkeit weg, aus welcher man das Silber in der Kälte durch einen Ueberschuß von kaustischem Kali fällt; es scheidet sich Kupfer- und Silberoxyd aus; man wäscht beide Niederschläge mit kaltem Wasser, worauf man sie mit den andern $^4/_5$ der Flüssigkeit kochen läßt. Das Silberoxyd schlägt auf diese Weise alles Kupferoxyd nieder, so daß die Lösung nur salpeter-

saures Silberoxyd enthält. Der Niederschlag besteht aus Kupferoxyd, welchem etwas Silberoxyd allerdings noch beigemengt ist.

Man stellt häufig auch salpetersaures Silberoxyd mittelst Chlorsilber dar, da sich letzteres in Laboratorien, in welchen häufig Analysen von Erzen ausgeführt werden, in größerer oder geringerer Menge ansammelt. Man kann das Chlorsilber durch Kalk zersetzen, wenn man das Gemenge in einem Schmelztiegel, wie wir bereits bemerkt haben (§. 644), der Weißglühhitze aussetzt; man erhält dadurch reines Silber, welches man in Salpetersäure auflöst. Allein gewöhnlich begnügt man sich, einen Eisenstab in das Chlorsilber zu stecken, welches man mit Wasser befeuchtet hat, — mit Wasser, welches durch etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist. Das Chlorsilber zersetzt sich nach und nach und nach Verlauf einiger Zeit ist es völlig in metallisches Silber verwandelt. Man wäscht das so erhaltene Silber mit angesäuertem Wasser und löst es alsdann in Salpetersäure auf.

Das salpetersaure Silberoxyd löst sich in seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser auf, während zu seiner Lösung die Hälfte siedenden Wassers hinreicht; es löst sich in 4 Theilen kochendem Alkohol. Wir haben gesagt, daß salpetersaures Silberoxyd noch vor der Rothglühhitze ohne verändert zu werden schmilzt; es erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In höherer Temperatur wird es zersetzt. Bei Beginn der Zersetznng entwickelt sich nur Sauerstoffgas, während sich salpetrigsaures Silberoxyd $AgO.NO^3$ bildet, später entweicht zugleich Sauer- und Stickstoff, wobei schließlich metallisches Silber zurückbleibt.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd findet in der Chirurgie zum Aetzen des Fleisches Anwendung, es führt den Namen Höllenstein. Man findet den Höllenstein in den Händen der Chirurgen gewöhnlich in Gestalt kleiner Stäbchen, welche ähnlich wie die Taschenbleistifte an einem verschiebbaren Hefte befestigt sind, der von einer Hülle umgeben ist, in welcher derselbe zurückgeschraubt werden kann. Zur Darstellung derartiger Stäbchen gießt man das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd in eine eiserne Form. Diese Stäbchen sind an der Oberfläche gewöhnlich schwarz; dieses rührt davon her,

daß durch die Wandungen der Form eine dünne Schicht zersetzt worden ist.

Man bedient sich des salpetersauren Silberoxyds auch als inneren Medicaments und zwar in gewissen Fällen von Epilepsie, allein es ist ein gefährliches Heilmittel und muß mit der größten Vorsicht angewendet werden. Personen, welche sich dieses Heilmittels bedienen, müssen sich so lange der Wirkung des Sonnenlichtes entziehen, bis dieses Silbersalz, welches sich im ganzen Organismus verbreitet hat, wieder mit den Excrementen aus dem Körper abgeschieden worden ist. Ohne diese Vorsicht werden alle Theile des Körpers, die dem Lichte ausgesetzt worden sind, in Folge der Zersetzung des Silbersalzes, welche das Licht in dem subcutanen Gewebe bewirkt, sehr bald blau.

Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt sich unter dem Einfluß des Sonnenlichts nur schwach, während die Zersetzung in Gegenwart organischer Substanzen sehr rasch vorwärts schreitet. Ein Tropfen salpetersaures Silberoxyd erzeugt auf der Haut einen braunen Fleck, welcher ziemlich beständig ist; nach Verlauf einiger Zeit wird derselbe schwarz und kann nur durch eine Auflösung von Cyankalium fortgebracht werden. Man bedient sich dieser Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds, um Wäsche unauslöschlich zu zeichnen. Zu diesem Zweck wird die Stelle, welche man zeichnen will, mit etwas Stärke und etwas kohlensaurem Kali getränkt, alsdann zeichnet man auf diese Stelle mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche mit etwas Gummi verdickt ist. Die Schriftzüge erscheinen vorzüglich unter dem Einflusse des Lichtes sehr bald. Auf diese Weise hervorgebrachte Schriftzüge widerstehen den gewöhnlichen Bleichmitteln und können nur mittelst Cyankalium aus der Wäsche entfernt werden.

Schwefelsaures Silberoxyd.

§. **649.** Man erhält schwefelsaures Silberoxyd, wenn man metallisches Silber mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; es entwickelt sich schweflige Säure unter Bildung eines weißen krystallinischen Pulvers von schwefelsaurem Silberoxyd. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man in eine kochende Lösung von salpeter-

saurem Silberoxyd Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron gießt; es scheidet sich salpetersaures Silberoxyd in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Das salpetersaure Silberoxyd ist im Wasser äußerst wenig löslich, denn siedendes Wasser löst kaum $^1/_{100}$ davon auf.

Kohlensaures Silberoxyd.

§. 650. Man erhält dieses Oxyd in Gestalt eines weißen Niederschlags, wenn man kohlensaures Natron in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gießt. Dieser Niederschlag bräunt sich unter dem Einflusse des Sonnenlichts sehr schnell und zersetzt sich sehr leicht durch die Wärme.

Verbindung des Silbers mit dem Schwefel.

§. 651. Das Silber und der Schwefel verbinden sich direct, wenn man ein Gemenge beider Körper erhitzt. Der überschüssige Schwefel destillirt ab, das Schwefelsilber schmilzt und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Dieses Schwefelsilber entspricht dem Silberoxyd; es besitzt demnach die Formel AgS. Man findet es krystallisirt in der Natur. Dieselbe Schwefelverbindung erzeugt sich auf nassem Wege, wenn man ein Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff oder alkalischen Sulphhydrate niederschlägt. Das Silber zersetzt den Schwefelwasserstoff schon in der Kälte, vorzüglich in Gegenwart von Wasser, und seine Oberfläche bedeckt sich mit einem schwarzen Häutchen von Schwefelsilber. In Folge dieser Eigenschaft schwärzt sich das Silber leicht an Orten, wo sich schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen entwickeln, ebenso wie silberne Tischgeräthe schwarz werden, wenn man Speisen darin erhitzt, welche Schwefelwasserstoffgas entwickeln, z. B. Eier oder Fische; dieses findet vorzüglich dann statt, wenn derartige Speisen nicht mehr ganz frisch sind.

Das Schwefelsilber verbindet sich mit einer großen Zahl Schwefelmetallen, vorzüglich mit den elektronegativen Sulphiden wie z. B. Schwefelantimon und Schwefelarsenik. Man findet in der Natur mehrere dieser Doppelverbindungen im krystallisirten Zustande.

Verbindung des Silbers mit dem Chlor.

§. 652. Es ist nur eine einzige Verbindung des Silbers mit dem Chlor bekannt; sie entspricht dem Oxyde. Man erhält Chlorsilber AgCl, wenn man Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalzlösung in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gießt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher sich durch Schütteln sehr leicht zu einer käsigen Masse vereinigt, besonders wenn die Flüssigkeit Salpetersäure im Ueberschuß enthält. Das Chlorsilber ist beinahe im Wasser vollkommen unlöslich und ebenso in stark verdünnter Salpetersäure; es löst sich im Gegentheil merklich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder in den Chloralkalien auf. Concentrirte und kochende Chlorwasserstoffsäure löst eine beträchtliche Menge Chlorsilber, die gesättigte Flüssigkeit hinterläßt beim Abkühlen kleine octaëdrische Krystalle von Chlorsilber. Ammoniak löst es leicht und in großer Masse auf. Setzt man die Flüssigkeit der Luft aus, so verliert sie allmälig ihren Ammoniakgehalt, wobei sich octaëdrische Krystalle von Chlorsilber bilden, welche nicht selten sich ziemlich umfangreich entwickeln. Sättigt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber wieder mit Salpetersäure, so scheidet sich das Chlorsilber von Neuem wieder aus. Die Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien lösen eine große Menge Chlorsilber auf.

Das Chlorsilber schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 260° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erstarren eine durchscheinende hornähnliche Masse gibt, die sich mit dem Messer schneiden läßt. In der Rothglühhitze stößt das Chlorsilber merklich Dämpfe aus; es ist jedoch nicht flüchtig genug, um destillirt werden zu können. Das Chlorsilber schwärzt sich sehr schnell unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen. Chlorsilber in Wasser suspendirt entwickelt Sauerstoff, wenn Sonnenstrahlen darauf einwirken und die Flüssigkeit enthält nach Verlauf einiger Zeit Chlorwasserstoffsäure. Unterwirft man trockenes Chlorsilber dem Einflusse des Sonnenlichts, so entwickelt sich Chlor. In beiden Fällen zieht Ammoniak aus der veränderten Masse farbloses Chlorsilber aus, während metallisches Silber in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

Das Chlorsilber findet sich bisweilen krystallisirt in der Natur, es erscheint in cubischen oder octaëdrischen Krystallen von perlgrauer Farbe, solange es im Innern des Gesteins eingeschlossen ist und von mehr oder weniger dunkelviolettem Ansehen, wenn es sich schon länger an der Oberfläche befunden hat.

Verbindung des Silbers mit dem Brom.

§. 653. Man erhält Bromsilber AgBr ähnlich wie Chlorsilber, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem Bromalkali versetzt, es bildet sich ein weißer schwachgelblich gefärbter Niederschlag, welcher im Wasser und in Salpetersäure unlöslich ist, der sich jedoch leicht in Ammoniak und in unterschwefligsauren Alkalien löst. Durch Chlor wird das Bromsilber leicht zersetzt und in Chlorsilber verwandelt. Das Bromsilber wird in einigen Silbererzen in Mexiko gefunden.

Verbindung des Silbers mit dem Jod.

§. 654. Gießt man Jodkalium in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen gelblichweißen Niederschlag von Jodsilber AgJ. Dieser Niederschlag ist im Wasser unlöslich. In Salpetersäure löst er sich nur in geringen Spuren; Ammoniak löst davon nur eine sehr geringe Menge, wodurch man das Jodsilber sehr leicht von dem Chlor- und Bromsilber unterscheiden kann. Durch Chlor wird das Jodsilber zersetzt und Jod frei. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es ebenfalls unter Bildung von Chlorsilber. Es schmilzt noch vor der Rothglühhitze. Jodsilber zersetzt sich nicht so schnell unter dem Einflusse des Lichts wie das Chlorsilber, es schwärzt sich jedoch auch nach einiger Zeit, nachdem es vorher eine braune Färbung angenommen hatte. Das Jodsilber löst sich ziemlich stark in Jodkalium, die Flüssigkeit gibt beim Verdampfen Krystalle des Doppelsalzes AgJ + KJ. Krystallisirtes Jodsilber wurde bereits unter mehreren Silbererzen gefunden.

Silberlegirungen.

§. 655. Das Silber findet äußerst selten im Zustande völliger Reinheit Anwendung, es ist zu weich und daraus dargestellte Gegenstände nutzen sich sehr schnell an ihrer Oberfläche ab, wodurch sie die Feinheit der Conturen verlieren. Man legirt gewöhnlich das Silber mit einer gewissen Menge Kupfer, wodurch seine Härte um Vieles vermehrt wird; der Gehalt an Kupfer muß schon ziemlich groß sein, wenn die Legirung dadurch eine gelbe Färbung annehmen soll; wenn der Gehalt an Kupfer nicht $\frac{1}{8}$ der Legirung übersteigt, so erscheint die Farbe derselben noch deutlich weiß. Diese Farbe ist allerdings weniger frisch als die des reinen Silbers und man bemüht sich gewöhnlich, die reine Silberfarbe auf Gegenständen des Luxus durch das sogenannte Aufsieden hervorzurufen. Durch dieses Weißsieden oder Aufsieden entzieht man nämlich der Legirung dasjenige Kupfer, welches sich unmittelbar an der Oberfläche der Gegenstände befindet. Zu diesem Zweck erhitzt man Gegenstände bis zum dunklen Rothglühen; das Kupfer wird dadurch an der Oberfläche des Gegenstandes oxydirt und durch augenblickliches Eintauchen in Wasser, welches durch Schwefel- oder Salpetersäure angesäuert worden ist, das gebildete Kupferoxyd gelöst. Nach dem Weißsieden erscheint die Oberfläche des Gegenstandes nothwendigerweise matt, weil die einzelnen Silbertheilchen gewissermaßen von einander getrennt sind; allein man ertheilt ihr leicht durch Poliren ihren ursprünglichen Glanz wieder.

Die Silberlegirungen, welche zu Münzen, zu Silbergeräthen und zu Bijouteriegegenständen angewendet werden, müssen in Frankreich und mehreren andern Staaten einen gewissen Silbergehalt besitzen, welcher durch das Gesetz bestimmt und bei Bijouteriegegenständen und Silbergeräthen durch einen besondern Stempel angegeben und garantirt werden muß.

Die französischen Silbermünzen besitzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$ d. h. die Legirung, aus welcher sie geschlagen werden, bestehen aus 900 Th. Silber und 100 Th. Kupfer. Da es aber sehr schwierig wäre, stets diesen Feingehalt durch directes Zusammenschmelzen

der beiden Metalle genau gleich zu erhalten, so duldet das Gesetz einen Ueberschuß von $\frac{3}{1000}$ so wie ein Deficit von $\frac{3}{1000}$ des gesetzlichen Feingehaltes. Es wird also eine Legirung aus 897 Th. Silber und 103 Th. Kupfer noch angenommen, während eine Legirung aus 896 Th. Silber und 104 Th. Kupfer schon verworfen wird. Legirungen, welche mehr als 903 Th. Silber enthalten, werden ebenfalls nicht mehr zugelassen; letztere besitzen den Vortheil, daß man sie leicht durch Umschmelzen mit einer geringen Menge Kupfer auf den gesetzlichen Feingehalt bringen kann.

Die Silbermedaillen müssen $\frac{950}{1000}$ Feingehalt zeigen, jedoch ist auch hier ein Schwanken von $\frac{3}{1000}$ gestattet.

Der Feingehalt für Silbergeräthe und für Schmuckgegenstände ist ebenfalls $\frac{950}{1000}$, allein hier ist eine etwas größere Schwankung gestattet, nämlich $\frac{5}{1000}$ unter dem gesetzmäßigen Feingehalt. Eine Grenze nach oben ist nicht festgestellt, weil es ja schon an und für sich im Interesse des Fabrikanten liegt, den im Gesetz bezeichneten Feingehalt nicht zu überschreiten.

Für kleinere Silbersachen und Schmuck ist ein Feingehalt von $\frac{800}{1000}$ mit einer Schwankung von $\frac{5}{1000}$ in Frankreich gesetzmäßig.

§. **656.** Es werden sehr viele Gefäße und Vasen aus Kupferblech, welches auf beiden Seiten mit dünnem Silberblech belegt ist, angefertigt; man nennt derartige Waaren plattirte Waaren. Der gewöhnliche Feingehalt für Plattsilber ist $^1/_{20}$ d. h. das Silberblech soll aus $^{19}/_{20}$ Silber und $^1/_{20}$ Kupfer bestehen, doch arbeitet man auch Plattsilber von geringerem Silbergehalt.

Die plattirten Waaren sind gegenwärtig zum größten Theil durch Gegenstände aus Kupferlegirungen verdrängt, welche, nachdem sie fertig geformt sind, nach Methoden, welche wir weiter unten beschreiben werden, mit einer mehr oder weniger dünnen Schicht Silber belegt werden.

Das Probiren der Silberlegirungen.

§. **657.** Es ist wichtig, daß der Feingehalt der Silberlegirungen sehr schnell und eben so sicher probirt werden kann, damit die Münzen sowohl als die Silberwaaren immer unter der wirksamen

Controle der Regierung stehen können. Das Probiren des Silbers kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden: die erste und älteste Methode bezeichnet man mit dem Namen Cupellation, die zweite ist die Analyse auf nassem Wege; letztere Methode liefert die genauesten Resultate und ist in Frankreich bei allen Probirbehörden anstatt der Cupellation eingeführt worden.

Silberprobe durch Cupellation.

§. 658. Die Analyse der Silber- und Kupferlegirungen mittelst Cupellation ist auf die Eigenschaft des Silbers gegründet, sich nicht zu oxydiren, wenn es im geschmolzenen Zustande mit der Luft in Berührung ist, und beinahe gar nicht flüchtig zu sein. Das Kupferoxyd verwandelt sich unter diesen Umständen in Kupferoxydul Cu^2O; allein zur Trennung des Metalls aus der Legirung ist es der Erfahrung nach unerläßlich, zu der Legirung eine gewisse Menge Blei zuzusetzen, welche bei seiner Oxydation sich in flüssige Bleiglätte verwandelt, in welcher sich das Kupferoxydul auflöst. Das Rösten geschieht in einer Capelle (Fig. 133) d. h. in einem porösen dickwandigen Schälchen. Diese Capellen werden aus Knochenasche, welche nach Zusatz von Wasser in einen Teig verwandelt wurde, bereitet; man drückt den Teig in Formen, wodurch sie ihre Gestalt erhalten; in Fig. 134 sieht man einen Verticaldurchschnitt einer derartigen Form.

Fig. 133.

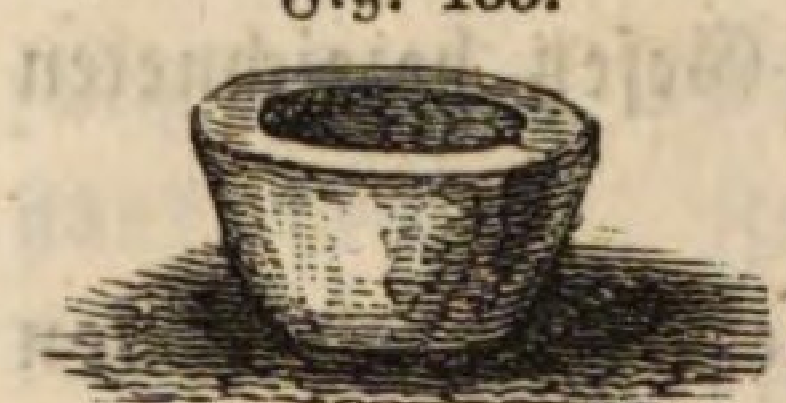


Fig. 134.



Das geschmolzene Bleioxyd, welches die andern Oxyde aufgelöst hat, wird von der Capelle aufgesaugt und es bleibt schließlich auf derselben ein Kügelchen von reinem Silber zurück. Eine solche Capelle kann ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Bleiglätte einsaugen.

Die Menge Blei, welche man zu einer Silber- und Kupferlegirung hinzuzusetzen hat, um sie bequem der Cupellation zu unterwerfen, ist um so größer, je mehr die Legirung Kupfer enthält. Es ist nämlich nöthig, daß die Bleiglätte, nachdem sie das Kupferoxydul welches sich bildet, aufgelöst hat, stets noch hinreichend flüssig bleibt, um rasch von der Capelle eingesogen zu werden. Findet das Aufsaugen nicht statt, so bedeckt die Bleiglätte das Metall, wodurch eine

fernere Oxydation gehindert wird, man sagt dann, die Probe ist ertränkt.

Zur Probe mittelst der Cupellation bedarf es gewöhnlich nicht mehr als eines Grammes der Legirung.

Die Menge Blei, welche man zuzusetzen hat, hängt wesentlich von dem Feingehalte der Legirung ab; zu Silbermünzen nimmt man 7 Gramme Blei; zu Legirungen, welche ärmer an Silber sind, bedarf man 10 bis 18 Gramm Blei.

Der Cupellationsofen wird durch die Figuren 135 und 136 dargestellt; Fig. 136 zeigt einen Verticaldurchschnitt. Der wichtigste

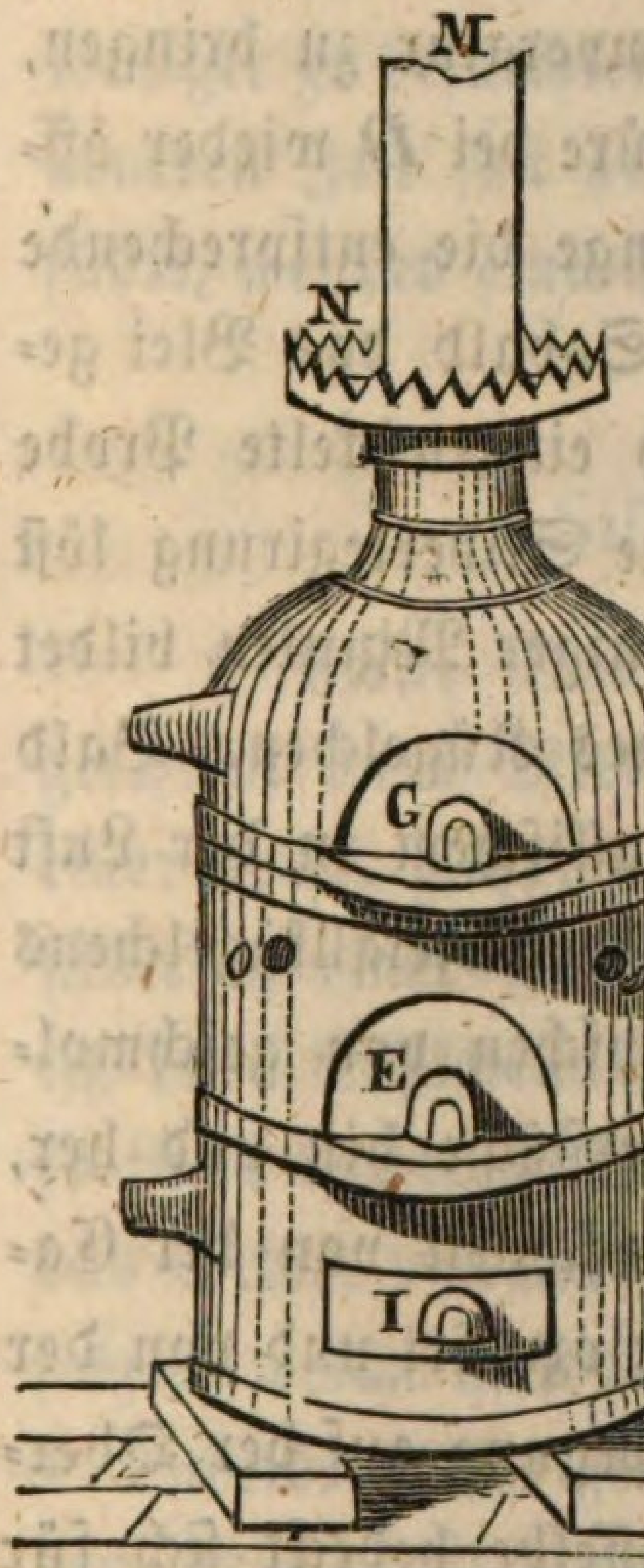


Fig. 135.

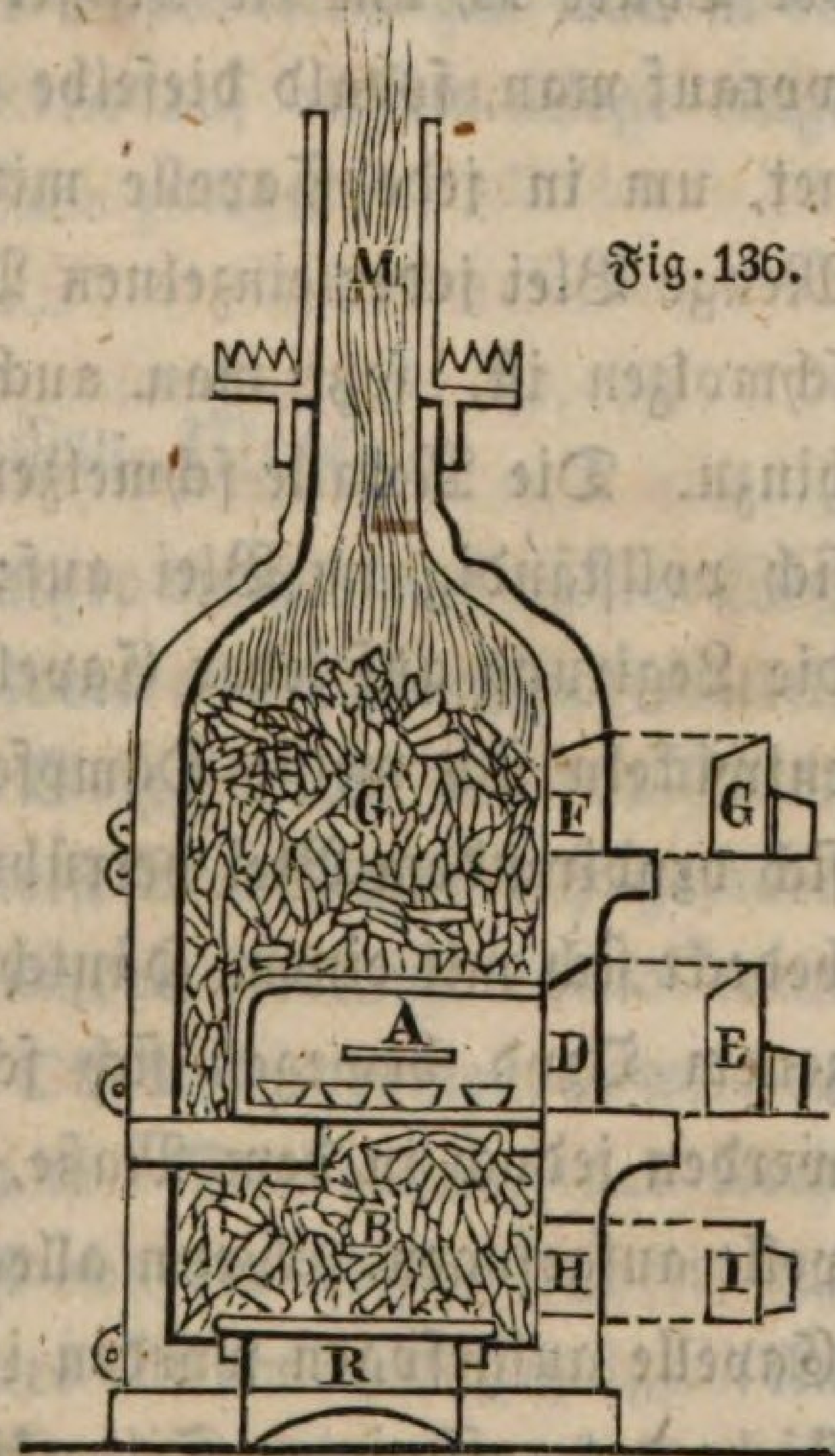


Fig. 136.

Theil des Ofens ist die Muffel *A*. Es ist ein Halbcylinder von Thon (Fig. 137), an beiden Enden verschlossen, und so in den Ofen eingesetzt, daß man sie vollständig mit Brennmaterial anfüllen kann; ihre Oeffnung entspricht genau der Oeffnung ***D*** des Ofens, die Seitenwandungen der Muffel haben zwei Längsspalten, durch welche ein Zug der äußeren Luft stattfindet; die Luft tritt durch die Eingangsöffnung der Muffel und entweicht durch die Seitenspalten, um sich mit der durch den Ofen ziehenden Luft zu vereinigen.


Fig. 137.

Die Muffel wird also fortwährend von einem Strome oxydirender Luft durchströmt. Man bedeckt gewöhnlich den Reverberirofen mit einem Hute von Eisenblech *M* (Fig. 135), wodurch der Zug bedeutend verstärkt wird. Der Reverberirofen wird vollständig durch die Oeffnung *F* mit Holzkohlen gefüllt und man bringt die Capellen hierauf in die Muffel, in welcher sie, wenn man eine größere Zahl von Proben zu machen hat, der Reihe nach numerirt aufgestellt werden. Sind die Capellen kühl und feucht, so stellt man sie vorher, um sie völlig abzutrocknen, auf den Hutkranz *N*. Hat man die Capellen in die Muffel eingetragen, so schließt man die Oeffnung *D* mit der Thüre *E*, um die Muffel auf eine hohe Temperatur zu bringen, worauf man, sobald dieselbe erreicht ist, die Thüre bei *D* wieder öffnet, um in jede Capelle mit Hülfe einer Zange die entsprechende Menge Blei jeder einzelnen Probe zuzusetzen. Sobald das Blei geschmolzen ist, setzt man auch die in Bleiblech eingewickelte Probe hinzu. Die Metalle schmelzen sehr bald und die Silberlegirung löst sich vollständig im Blei auf; nach Verlauf einiger Minuten bildet die Legirung auf jeder Capelle ein geschmolzenes Kügelchen. Bald entwickeln sich weiße Dämpfe, welche von metallischem in der Luft sich oxydirendem Blei herrühren; die Oberfläche des Metallkügelchens bedeckt sich mit einem Häutchen und kleine Tröpfchen von geschmolzenem Oxyd bewegen sich schnell auf der Oberfläche hin und her, werden jedoch in dem Maße, als sie sich bilden, schnell von der Capelle aufgesogen. Wenn alles Blei und Kupfer oxydirt und von der Capelle aufgesogen worden ist, so hört die Bewegung auf der Oberfläche des raffinirten Silberkügelchens auf; dasselbe bedeckt sich für einen Moment mit den schillernden Farben einer Seifenblase und wird hierauf dunkler. Diese Erscheinung, welche gegen das Ende der Oxydation stattfindet, ist Silberblick genannt worden. Man muß alsdann die Capelle langsam der Oeffnung der Muffel näher bringen, damit das Silberkügelchen nicht so schnell erkalte. Wir haben gesehen (§. 644), daß reines Silber eine beträchtliche Menge Sauerstoff aus der Luft absorbirt und daß das absorbirte Gas beim schnellen Erkalten des Silbers im Momente des Erstarrens sehr schnell wieder frei wird; diese schnelle Gasentwickelung verursacht gewöhnlich

ein geringes Verspritzen von Silber; man sagt alsdann, das Silber spratzt. Es ist leicht, nach dem Ansehen des erstarrten Silberkorns zu urtheilen, ob ein Spratzen stattgefunden hat; denn war dies der Fall, so bemerkt man immer auf der Oberfläche, da wo das Spratzen stattgefunden hat, einen kleinen pilzförmigen Auswuchs. Man muß alle Proben, welche gespratzt haben, wegwerfen, weil sie nothwendiger Weise einen zu geringen Silbergehalt anzeigen würden.

Die Silberproben mittelst Cupellation sind einer äußersten Genauigkeit niemals fähig; sie verlangen große Vorsicht, ohne welche der Probirer leicht einen Fehler von 5 — 6 Millimeter mehr oder weniger zu befürchten hat. Anstatt der Cupellation hat man in der neueren Zeit fast allgemein das Probiren auf nassem Wege eingeführt, welches eine Genauigkeit von 0,0005 zuläßt.

Silberprobe auf nassem Wege.

§. **659.** Das Probiren silberhaltiger Körper auf nassem Wege geschieht durch Niederschlagen des Silbers als Chlorsilber mittelst einer Kochsalzlösung von bestimmtem Salzgehalte. Da das Chlorsilber in einer Flüssigkeit, welche mittelst Salpetersäure angesäuert ist, durch Schütteln bequem zu einem Klumpen vereinigt werden kann, so ist es leicht, genau den Augenblick in Obacht zu nehmen, in welchem das Silber vollständig niedergeschlagen ist. Die Lösung des Kochsalzes, welche man hierbei anwendet, ist von der Beschaffenheit, daß 1 Kubikdecimeter genau 1 Gramm reines Silber niederschlägt. Um den Feingehalt einer Legirung zu bestimmen, löst man 1 Gramm desselben in 5—6 Gramm Salpetersäure auf, worauf man vorsichtig in die Flüssigkeit von der Salzlösung gießt, welche sich in einer graduirten Burette befindet, solange ein neu hinzugesetzter Tropfen einen neuen Niederschlag hervorruft. Bei jedem Zusatze eines Tropfens der Salzlösung schüttelt man, je mehr man sich dem Augenblicke der vollständigen Ausscheidung nähert, sorgfältig das Gefäß, in welchem sich die Silberlösung befindet, damit der bereits gebildete Niederschlag sich zu einem Klumpen vereinigt und die darüber stehende Flüssigkeit sich wieder klären könne. Die Zahl der Cubikcentimeter der Salz-

40*

lösung, welche zur vollständigen Ausscheidung des Silbers nöthig war, gibt den Feingehalt der Legirung an.

Dieses Verfahren kann viel einfacher und viel schärfer ausgeführt werden, wenn man den Feingehalt einer Legirung genau zu bestimmen hat, deren Zusammensetzung man schon annähernd kennt, wie dies z. B. bei Münzen und Bijouteriegegenständen der Fall ist. Man wendet alsdann zwei Kochsalzlösungen an: die eine derselben, Normallösung genannt, ist von der Beschaffenheit, daß 1 Deciliter genau 1 Gramm reines Silber niederschlägt; die zweite ist zehnmal schwächer, und man braucht folglich 1 Liter von derselben, um 1 Gramm Silber niederzuschlagen. Man bezeichnet letztere Lösung mit dem Namen Decimallösung. Endlich wendet man nicht selten eine dritte Lösung von bekanntem Silbergehalt an, welche in 1 Liter 1 Gramm Silber enthält.

Nehmen wir an, es handle sich um die Bestimmung des Feingehalts einer Silbermünze, so sagt man, daß die Legirung, um angenommen zu werden, wenigstens $\frac{897}{1000}$ Silber enthalten müsse. Vorausgesetzt, sie enthalte nur $\frac{896}{1000}$, so würde in 1,116 Gramm der Legirung 1 Gramm Silber enthalten sein. Man wägt genau 1,116 Gramm der Legirung ab, bringt sie in eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel und gießt 5 — 6 Gramm reine Salpetersäure darauf, worauf zu der Lösung 1 Deciliter der Normallösung von Chlornatrium zugesetzt wird. Es ist klar, daß, wenn die Legirung wirklich einen Feingehalt von $\frac{896}{1000}$ enthält, das Silber vollständig dadurch niedergeschlagen wird und die Lösung keinen Ueberschuß an Chlornatrium enthalten darf. Ist der Feingehalt größer, so wird noch Silber in der Flüssigkeit übrig geblieben sein; ist derselbe schwächer, so wird alles Silber vollständig gefällt, aber in der Flüssigkeit ein Ueberschuß von Kochsalz vorhanden sein. Um sich darüber Gewißheit zu verschaffen, verschließt man die Flasche mit ihrem Stopfen und bewegt sie heftig, um die Flüssigkeit zu klären, worauf man einen Cubikcentimeter der Chlornatriumdecimallösung hinzusetzt, welche $\frac{1}{1000}$ Silber zu fällen vermag. War noch Silber in der Flüssigkeit vorhanden, so bildet sich eine kaum bemerkbare Wolke von Chlorsilber in derselben; man schüttelt die Flasche von Neuem, um die Flüssig-

keit wieder zu klären, worauf man einen zweiten Kubikcentimeter der Decimallösung hinzusetzt. Erfolgt dadurch wieder ein schwacher Niederschlag, so klärt man die Flüssigkeit von Neuem durch Schütteln und gießt nachher einen dritten Kubikcentimeter der Decimallösung hinein; man wiederholt dies so oft, als noch die Flüssigkeit durch einen neuen Zusatz von Chlornatriumlösung getrübt wird. Gesetzt bei Zusatz des fünften Kubikcentimeters der Decimallösung sei noch ein Niederschlag entstanden, der sechste Kubikcentimeter habe jedoch keine Trübung in der klaren Lösung hervorgebracht, so kann man schließen, daß, nach der Ausfällung von 1 Gramm Silber, mittelst eines Kubikcentimeter der Normalsalzlösung, die Flüssigkeit wenigstens noch $\frac{4}{1000}$ Silber enthalten hat. Der fünfte Kubikcentimeter der Decimallösung erzeugte noch eine Trübung, während der sechste die Flüssigkeit klar ließ: es ist leicht einzusehen, daß die Flüssigkeit nicht mehr als höchstens $\frac{5}{1000}$ Silber enthalten konnte und bei Annahme von $\frac{4\frac{1}{2}}{1000}$ ist man sicher, genau den Gehalt an Silber bis auf $\frac{\frac{1}{2}}{1000}$ bestimmt zu haben. Der wahre Gehalt der Legirung ist also 896 $+ 4\frac{1}{2}$, d. i. $\frac{900\frac{1}{2}}{1000}$.

Wenn der erste Kubikcentimeter der Decimalsalzlösung keinen neuen Niederschlag mehr in der Silberlösung gibt, welche bereits mit einem Kubikcentimeter der Normalsalzlösung versetzt worden ist, so ist es klar, daß der Feingehalt der Legirung $\frac{896}{1000}$ nicht übersteigt und demnach die Legirung als gesetzmäßig zu niedrig verworfen werden muß.

Will man aber genau den Feingehalt einer solchen Legirung bestimmen, so muß man seine Zuflucht zur Decimalsilberlösung nehmen. Man gießt zuerst einen Kubikcentimeter der Decimalsilberlösung hinzu, wodurch der Kubikcentimeter der Decimalsalzlösung niedergeschlagen wird, welchen man hinzugesetzt hatte und welcher zunächst neutralisirt werden muß; man klärt die Flüssigkeit durch Schütteln, worauf man einen Kubikcentimeter der Decimalsilberlösung hinzusetzt; zeigt sich eine Trübung, so schüttelt man die Flasche von Neuem und gießt einen zweiten Kubikcentimeter der Decimalsilberlösung hinzu. Man fährt damit solange fort, als noch der Zusatz eines neuen Kubikcentimeters der Decimalsilberlösung eine Trübung in der Flüssig-

keit erzeugt. Nehmen wir an, die drei ersten Kubikcentimeter haben Niederschläge erzeugt, und die Flüssigkeit sei bei Zusatz des vierten Kubikcentimeters völlig klar geblieben, so ist sehr wahrscheinlich, daß der dritte Kubikcentimeter nicht vollständig zersetzt worden ist, und wir nehmen an, daß derselbe nur zur Hälfte gedient hat, und daß die $2\frac{1}{2}$ Kubikcentimeter der Decimalsilberlösung hingereicht haben, um das Chlornatrium zu zersetzen, welches nach Zusatz des Kubikdecimeters der Normalsalzlösung frei geblieben war. Man muß also $\frac{2\frac{1}{2}}{1000}$ von dem Feingehalte $\frac{896}{1000}$ abziehen, um den genauen Feingehalt $\frac{893,5}{1000}$ zu erhalten.

Der Silberhüttenprozeß.

§. 660. Ein großer Theil Silber wird aus silberhaltigem Bleiglanz ausgezogen, d. i. Bleisulphuret, welches sehr häufig geringe Mengen von Silbersulphuret enthält. Das Silber begleitet auch sehr häufig Kupfermineralien, und findet sich endlich auch in gediegenem Zustande entweder allein oder mit Gold legirt.

Die silberhaltigen Bleiglanze werden nach Prozessen auf Blei verhüttet, welche wir bereits oben (§. 597[b]) angegeben haben. Das Silber geht ins Blei über; um es aus demselben auszuscheiden, unterwirft man dieses silberhaltige Blei der Cupellation. Diese Operation gründet sich auf die Eigenschaft des Bleies, sich zu oxydiren, wenn es in Berührung mit der Luft erhitzt wird, während das Silber sich nicht oxydirt und sich im Blei, welches metallisch geblieben ist, nach und nach concentrirt. Gegen das Ende der Röstung, wenn alles Blei oxydirt ist, bleibt das Silber isolirt zurück. Damit die Oxydation des Bleies rasch vorwärts schreitet, ist es nöthig, das gebildete Bleioxyd in dem Maße, in welchem es sich bildet, zu entfernen. Der Cupellirofen ist eine Art Reverberirofen, dessen Heerdsohle in Gestalt einer großen, aber wenig tiefen Schale vertieft ist. Die Wandungen der Heerdsohle sind mit einer dichten Schicht mergeliger Thonerde ausgeschlagen, welche fest eingestampft ist. Diese poröse Thonmasse vertritt die Stelle einer Capelle und wird nach jedesmaligem Abtreiben erneuert. Das Gewölbe des Ofens ist beweglich und besteht aus einem mächtigen Hute von Eisenblech, welcher an ein eisernes, durch

Querbolzen versehenes Reifwerk genietet ist; dieser Hut kann mittelst eines Krahns bequem bewegt werden. Das Blei (Werkblei) wird auf der Heerdsohle aufgeschichtet, der hutförmige Deckel niedergelassen und Feuer angezündet. Nach Verlauf einiger Zeit steht der Treibofen in Rothgluth; das geschmolzene Blei bedeckt die Heerdsohle und die Oxydation beginnt. Damit die Oxydation lebhaft vorwärts schreite, läßt man auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls mittelst eines Gebläses einen starken Luftstrom wirken; sowie sich die Temperatur erhöht, schmilzt auch die entstandene Bleiglätte; ein Theil derselben wird von der Heerdsohle aufgesaugt, allein einen größeren Theil derselben läßt man durch eine in der Ofenmauer angebrachte Rinne (Glättgasse) abfließen. Die Arbeit wird nicht eher unterbrochen, bis alles Blei oxydirt ist; das Silber bleibt auf dem Boden der Heerdsohle in Form einer mehr oder weniger dicken Scheibe zurück.

Das hierbei erhaltene Bleioxyd kommt als Bleiglätte (§. 583) in den Handel oder wird wieder durch Schmelzen in Berührung mit Kohle in den metallischen Zustand zurückgeführt.

§. **661.** In Mexiko und in Südamerika, wo das Brennmaterial sehr selten ist, zieht man das Silber auf kaltem Wege, auf dem Wege der sogenannten Amalgamation, aus seinen Erzen. Jene Erze bestehen der Hauptsache nach aus gediegenem Silber, aus Schwefelsilber, welches entweder als solches frei vorhanden oder mit Arsenik- und Antimonsulphuret verbunden ist, so wie aus Chlorsilber u. s. w. In den meisten Fällen finden sich diese Mineralien nur in geringen Mengen vor und sind so fein in die Gangarten eingesprengt, daß man sie mit bloßen Augen kaum darin wahrnimmt.

Die in feines Pulver übergeführten Erze werden in Haufen zu 500 bis 600 Centner auf eine mit Steinen belegte Hausflur aufgeschüttet; diese Haufen führen im Französischen den Namen tourtes (Teighaufen). Man befeuchtet diese Haufen mit Wasser und versetzt sie mit 5 Procent Kochsalz, worauf man sie von Pferden oder Maulthieren zu einem gleichförmigen Teige durchstampfen läßt. Nach einigen Tagen setzt man 1 bis 1½ Procent Magistral hinzu. Dieses Magistral ist gerösteter Kupferkies, welcher 8 bis 10 Procent schwefel-

saures Kupferoxyd enthält, in welchem seine Wirksamkeit zu liegen scheint. Man läßt die Masse, um das Magistral innig mit dem Erze zu durchmengen, von Neuem von Thieren durchstampfen und setzt hierauf den ersten Theil Quecksilber hinzu. Wenn dieses in der Masse gut vertheilt ist, so nimmt man eine kleine Portion derselben und wäscht sie in einer hölzernen Mulde, um das gebildete Silberamalgam abzuscheiden. Nach dem Ansehen dieses Amalgams beurtheilt man den Gang der Operation, und sieht, ob es nöthig ist, Kalk oder Magistral zuzusetzen. Erscheint das Amalgam grau gefärbt und lassen sich seine einzelnen Theile zu einer Masse vereinigen, so schreitet die Amalgamation in entsprechender Weise vorwärts. Ist das Quecksilber noch sehr fein zertheilt, und erscheint das Amalgam von dunkler Farbe mit braunen Flecken auf der Oberfläche, so ist zu viel Magistral zugesetzt und man sagt, der Teig ist zu heiß. Wollte man unter diesen Umständen die Arbeit fortsetzen, so würde man viel Quecksilber verlieren; man beeilt sich also, Kalk zuzusetzen, welcher 1 Theil des schwefelsauren Kupferoxyds und des bei der Operation erzeugten Kupferchlorids zersetzt. Behält dagegen das Quecksilber seine Flüssigkeit, so schreiten die chemischen Einwirkungen nicht gehörig vorwärts, und man sagt, der Teig geht zu kalt; man muß ihn in diesem Falle durch Zusatz von Magistral von Neuem erwärmen.

Nach ungefähr 14 Tagen hat sich der erste Zusatz von Quecksilber mit einer Menge Silber vereinigt, welche groß genug ist, um in ein teigförmiges Amalgam verwandelt zu sein. Man fügt einen neuen Antheil Quecksilber hinzu und nachdem sich dieser vollständig mit der Masse vereint hat, erhält dieselbe schließlich noch einen dritten Zusatz von Quecksilber. Man wiederholt übrigens die erwähnte Probe sehr häufig, um den Gang der Operation zu regeln, welche im Ganzen 2 bis 3 Monate je nach der Natur der Erze und der Temperatur dauert. Hält man die Amalgamation für beendigt, so wäscht man das Ganze in geeigneten Waschvorrichtungen, um das Amalgam zu trennen; letzteres wird durch Leinwand filtrirt und das zurückbleibende feste Amalgam der Destillation unterworfen; das Quecksilber verflüchtigt sich und das Silber bleibt metallisch zurück.

Die Theorie dieser Amalgamation ist folgende: das Chlor-

natrium und das schwefelsaure Kupferoxyd des Magistrals zersetzen sich gegenseitig; es bildet sich Kupferchlorid CuCl und schwefelsaures Natron. Das Kupferchlorid wird durch das metallische Silber zersetzt, indem sich Chlorsilber und Kupferchlorür Cu^2Cl bildet. Das Kupferchlorür löst sich in Chlornatrium und wirkt auf das Schwefelsilber; es bildet sich Chlorsilber und Schwefelkupfer. Das Quecksilber zersetzt seines Theils das in Kochsalz gelöste Chlorsilber, es bildet Quecksilberchlorür Hg^2Cl und metallisches Silber, welches sich mit dem noch übrigen Quecksilber vereinigt; es ist bei diesem wie bei dem Freiberger Amalgamationsverfahren wesentlich, daß kein Kupferchlorid überschüssig vorhanden bleibt, weil dieses den Quecksilberverlust vermehren würde, indem es die Hälfte seines Chlors an das Metall abgibt, um Quecksilberchlorür Hg^2Cl zu bilden. Durch Zusatz von Kalk beabsichtigt man das Kupferchlorid zu zersetzen, wenn es im Ueberschuß vorhanden ist und so den nachtheiligen Einfluß von überschüssigem Magistral zu paralysiren. Das Kupferchlorür Cu^2Cl übt übrigens keinen nachtheiligen Einfluß aus.

XVI. Gold.

Aequivalent = 1227,8.

§. **662.** Das Gold der Münzen und der Bijouteriewaaren ist niemals vollkommen rein; es ist mit einer gewissen Menge Kupfer oder häufig mit Silber legirt und erhält durch diese Metalle größere Härte. Um reines Gold darzustellen, löst man Goldmünzen in Königswasser und verdampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, bei gelinder Wärme das Ganze zur Trockne. Die trockne Masse wird mit Wasser behandelt und eine geringe Menge Chlorsilber, welche dabei unaufgelöst zurückbleibt, durchs Filter getrennt; hierauf wird in die Flüssigkeit ein Ueberschuß von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen, wodurch metallisches Gold in Gestalt eines braunen Pulvers niederfällt. Die Reaction, welche diesen Niederschlag verursacht, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Au^2Cl^3 + 6(FeO.SO^3) = 2Au + 2(Fe^2O^3.3SO^3) + Fe^2Cl^3.$$

Man läßt den Niederschlag mit schwacher Chlorwasserstoffsäure digeriren und schmilzt ihn nach sorgfältigem Auswaschen in einem irdenen Schmelztiegel mit etwas Borax und Salpeter.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, seine Dichtigkeit ist 19,5. Es schmilzt in einer starken Weißglühhitze, deren Temperatur auf 1200° des Luftthermometers geschätzt wird. In sehr hoher Temperatur stößt das Gold merklich Dämpfe aus. Ein Golddraht verdampft, wenn man die Ladung einer starken elektrischen Batterie durch denselben gehen läßt. Wenn diese Verdampfung unter einem Stück Papier erfolgt, welches man in geringer Entfernung darüber hält, so wird dieses Papier durch das sich darauf niederschlagende sehr fein zertheilte Gold purpurroth gefärbt. Nimmt man statt des Papiers ein Silberblech, so vergoldet sich dasselbe. Ein Goldkügelchen gibt ebenfalls reichliche Dämpfe, wenn man es zwischen zwei Kohlenspitzen bringt, in denen man die Leitungsdrähte einer starken elektrischen Säule endigen läßt.

Das Gold ist das geschmeidigste aller Metalle (§. 252); wird dasselbe zu möglichst feinem Blattgold ausgeschlagen, so ist es durchscheinend, wobei es das Licht mit schöner grüner Farbe durchläßt. Man kann das Gold durch Schmelzen krystallisirt erhalten; es zeigt alsdann Würfel, an welchen außerdem verschiedene andere Flächen des regulären Systems auftreten. Das gediegene Gold wird bisweilen ebenfalls in ausgebildeten Krystallen desselben Systems angetroffen.

Das Gold verbindet sich in keiner Temperatur auf directem Wege mit dem Sauerstoff. Es wird durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen; Königswasser löst es dagegen sehr schnell unter Bildung von Goldchlorid Au^2Cl^3 auf. Das Gold wird ebenfalls durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wenn man zu dieser Säure einen Körper setzt, welcher fähig ist, Chlor zu entwickeln, wie z. B. Mangansuperoxyd, Chromsäure u. dgl. Durch Chlor und Brom wird das Gold in der Kälte sehr leicht angegriffen, während Jod nur eine schwache Einwirkung auf dasselbe äußert.

Der Schwefel greift das Gold auf directem Wege in keiner

Temperatur an. Schwefelwasserstoff wird durch dieses Metall nicht zersetzt. Schmilzt man jedoch das Gold mit einem alkalischen Polysulphuret, so wird es sehr stark angegriffen und es bildet sich ein Doppelsulphuret, worin das Schwefelgold Au^2S^3 die Rolle einer Sulphosäure spielt. Das Arsenik verbindet sich mit dem Golde unter dem Einfluß der Wärme ziemlich leicht und macht dasselbe sehr spröde.

Das Gold wird weder durch Alkalien noch durch kohlen- oder salpetersaure Salze angegriffen.

Verbindung des Goldes mit dem Sauerstoff.

§. 663. Man kennt zwei bestimmte Verbindungen des Goldes mit dem Sauerstoff:

1. Goldoxydul Au^2O;
2. Goldoxyd Au^2O^3.

Weder das eine noch das andere dieser Oxyde bildet mit den Sauerstoffsäuren Salze.

Man erhält das Goldoxydul Au^2O, durch Zersetzen des Goldchlorürs Au^2Cl, mittelst einer verdünnten Kalilösung. Das Goldoxydul bildet ein tief dunkelviolettes Pulver, welches sich bei 25° unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Sauerstoffsäuren sind ohne Einwirkung auf diesen Körper. Chlorwasserstoffsäure zersetzt denselben, wobei sich unter Ausscheidung von metallischem Gold Goldchlorid Au^2Cl^3 bildet.

Goldoxyd (wegen seiner Eigenschaft sich mit den Basen zu verbinden, häufig auch Goldsäure genannt) erhält man durch Digeriren einer Lösung von Goldchlorid mit Magnesia in der Wärme. Es bildet sich Goldoxydmagnesia (goldsaure Magnesia), welches mit freier Magnesia gemengt bleibt. Man läßt den Niederschlag mit Salpetersäure kochen, wobei die Magnesia gelöst wird, während Goldoxydhydrat zurückbleibt. Man kann die Goldsäure auch dadurch darstellen, daß man eine Auflösung von Goldchlorid genau mit kohlensaurem Natron sättigt und die Flüssigkeit alsdann zum Sieden erhitzt. Ein großer Theil des Goldes scheidet sich dabei als Goldoxyd aus; ein anderer Theil bleibt aufgelöst, allein man kann auch

diesen niederschlagen, wenn man zu der Flüssigkeit zuerst kaustisches Kali in Ueberschuß setzt und alsdann Essigsäure hinzufügt.

Das Goldoxydhydrat bildet ein gelbes oder braunes Pulver; es verliert sein Wasser in einer wenig erhöhten Temperatur und zerfällt bei 250° in Gold und in Sauerstoff. Das Sonnenlicht zersetzt ebenfalls Goldoxyd in sehr kurzer Zeit. Die desoxydirenden Körper führen es in den metallischen Zustand zurück; beinahe alle organischen Säuren, sowie der kochende Alkohol, äußern diese reducirende Wirkung. Die Chlorwasserstoffsäure löst das Goldoxyd unter Bildung von Goldchlorid Au^2Cl^3 auf. Selbst die energischsten Sauerstoffsäuren bilden mit dem Goldoxyd keine bestimmten Verbindungen, dasselbe löst sich im Gegentheile leicht schon in der Kälte in alkalischen Lösungen auf; es bilden sich dabei goldsaure Alkalien, welche durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden können.

Setzt man eine geringe Menge Ammoniak zu einer Auflösung von Goldchlorid, so scheidet sich eine fulminirende Substanz aus, welche zugleich Goldoxyd, Ammoniak und Chlor enthält. Läßt man diese Substanz mit einem Ueberschuß von Ammoniak digeriren, so erhält man ein hellbraunes Pulver, welches noch viel lebhafter detonnirt, als die erstere Substanz, und eine einfache Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak $Au^2O^3 + 2NH^3 + HO$ ist.

Verbindung des Goldes mit dem Chlor.

§. 664. Wenn man Gold in Königswasser auflöst, so erhält man eine gelbe Lösung von Goldchlorid Au^2Cl^3, welche, wenn man sie in trockner Luft langsam verdunstet, gelbe Krystalle ausscheidet, die aus Goldchlorid und Chlorwasserstoffsäure bestehen. Verdampft man diese Lösung in der Wärme, um die überschüssige Säure zu verdrängen, so nimmt die Masse eine braune Farbe an und es bleibt eine krystallinische, an der Luft zerfließliche Substanz zurück, welche sich leicht in Alkohol und Aether auflöst. Der Aether übt selbst auf Goldchlorid eine auflösendere Wirkung als das Wasser aus; denn schüttelt man eine wäßrige Lösung von Goldchlorid mit Aether, so enthält nachher der obenaufschwimmende Aether beinahe alles Chlorid

in Lösung. Die Lösung des Goldchlorids in Aether wurde früher in der Medicin unter dem Namen Trinkbares Gold angewendet.

Goldchlorür Au^2Cl erhält man durch Erhitzen von Goldchlorid Au^2Cl^3 in einer Temperatur von ungefähr 200°; es entwickelt sich Chlor, während ein grünliches im Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt.

Cassius' Goldpurpur.

§. 665. Mit dem Namen Cassius' Goldpurpur hat man einen Niederschlag bezeichnet, welcher Gold, Zinn und Sauerstoff enthält und in der Porzellan- und Glasmalerei zur Darstellung von Rosa- und Purpurroth verwendet wird. Diesen Niederschlag kann man auf verschiedene Weise erhalten; er zeigt jedoch nicht immer dieselbe Zusammensetzung, weshalb die Chemiker in Bezug auf die Natur und das Wesen desselben noch nicht völlig übereinstimmen. Man stellt den Goldpurpur dadurch dar, daß man in eine hinreichend verdünnte Lösung von Goldchlorid ein Gemenge von Zinnchlorür und Zinnchlorid setzt. Ist der Niederschlag schwach, so erscheint er schön purpurroth, während derselbe, wenn er stärker ist, eine braune Farbe besitzt.

Man stellt endlich den Cassius' Goldpurpur auch dadurch dar, daß man 1 Theil Gold, ½ Theil Zinn und 4—5 Theile Silber in einem Schmelztiegel zusammenschmilzt. Diese dreifache Legirung wird mit Salpetersäure behandelt, wobei sich das Silber auflöst, während Gold und Zinn mit Sauerstoff verbunden zurückbleiben und einen Purpur bilden, welcher auf Porzellan sehr schöne Farben gibt, dessen Nüance man durch Vermehren oder Vermindern der relativen Menge Zinn und Gold vielfach variirend erhält.

Eine Lösung von Goldchlorid erzeugt auf leinenen Stoffen, auf der Haut und überhaupt auf organischen Geweben purpurfarbige Flecke. Es ist wahrscheinlich, daß diese Färbung von Goldoxydul herrührt, denn diese Flecke erlangen durch Reiben kein metallisches Ansehen; während sie im Gegentheil dasselbe in kurzer Zeit annehmen, wenn man sie in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche dem Sonnenlicht aussetzt.

Goldlegirungen.

§. **666.** Das Gold findet im Zustande völliger Reinheit beinahe niemals Anwendung, da es zu weich ist und man zur Vermehrung seiner Härte es vortheilhaft mit Kupfer oder Silber legirt. Diese Legirungen sind schmelzbarer als das reine Gold.

Die Goldmünzen Frankreichs haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$ Das Gesetz duldet eine Schwankung von $\frac{2}{1000}$ unter und $\frac{2}{1000}$ über diesen Feingehalt. Die Medaillen enthalten 0,916 Gold; es wird dieselbe Schwankung wie bei den Goldmünzen geduldet. Für Bijouteriegegenstände hat man in Frankreich drei gesetzmäßige Legirungen, die gewöhnlichste besitzt einen Feingehalt von $\frac{750}{1000}$, während die von $\frac{840}{1000}$ und $\frac{920}{1000}$ wenig Anwendung finden. Das Gesetz duldet eine Schwankung von $\frac{3}{1000}$ unter dem bestimmten Gehalte; nach oben ist keine Grenze bestimmt.

Man ertheilt den Bijouteriewaaren und Schmuckgegenständen die frische reine Goldfarbe, indem man das Kupfer, welches sich an der Oberfläche derselben befindet, durch Auflösen entfernt. Zu diesem Zweck erhitzt man die Gegenstände bis zur dunkeln Rothglühhitze und taucht sie nach dem Erkalten in eine schwache Lösung von Salpetersäure, wodurch das Kupfer aufgelöst wird. Eine dickere Schicht reinen Goldes erhält man dadurch, daß man die Gegenstände ungefähr $^1/_4$ Stunde lang in einem Teige läßt, welcher aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser besteht. Das Chlor, welches in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz und Salpeter frei wird, löst das Kupfer, das Silber und das Gold auf; letzteres schlägt sich jedoch sofort wieder auf die Gegenstände nieder. Man polirt alsdann die Oberfläche mit einem Polirstahle. Dieses Verfahren nennt man das Färben des Goldes.

Vergoldung und Versilberung.

§. **667.** Die Vergoldung kupferner oder bronzener Gegenstände geschah früher mittelst eines Goldamalgams; seit einigen Jahren ist die galvanische Vergoldung allgemein in Anwendung gekommen.

Die bronzenen Gegenstände müssen vor der Vergoldung mehreren vorläufigen Vorbereitungen unterworfen werden. Man erhitzt

sie zum Rothglühen, worauf man sie in verdünnte Schwefelsäure bringt, um das auf ihrer Oberfläche entstandene Oxyd aufzulösen; dieser Prozeß wird mit dem Namen Reinigen (dérochage) bezeichnet. Nicht selten taucht man sie einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure, um sie vollständiger zu beizen; man bezeichnet dies dann durch den Ausdruck Abfrischen (ravivage). Man amalgamirt alsdann die Oberfläche der so vorbereiteten Gegenstände mittelst einer Kratzbürste d. i. eine kleine Bürste aus Messingdraht, welche man zuerst in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul taucht und alsdann auf das Goldamalgam drückt, wobei etwas davon in der Bürste hängen bleibt. Man reibt jetzt letzteres mit der Kratzbürste auf dem Gegenstande ein und bringt diesen auf einen Rost über Kohlenfeuer, welcher unter einer gut ziehenden Esse angebracht ist, um nicht den Quecksilberdämpfen ausgesetzt zu sein, die bekanntlich einen äußerst nachtheiligen Einfluß auf die Gesundheit ausüben. Nachher bürstet man den Gegenstand mit einer in Essig getauchten Bürste und polirt diejenigen Stellen, welche glänzend erscheinen sollen, mit Blutstein. Auf ähnliche Weise wird das Silber vergoldet, welches alsdann den Namen Vermeil führt.

Wenn man das Goldamalgam durch Silberamalgam ersetzt und auf dieselbe Weise wie bei der Vergoldung verfährt, so kann man Kupfer, Bronze und Messing versilbern. Die messingenen Barometerscalen und Eintheilungen vieler andern Instrumente versilbert man gewöhnlich dadurch, daß man sie mit einem innigen Gemenge aus 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaurem Kali, 1 Th. Kochsalz und $^2/_3$ Th. Kreide mittelst eines feuchten Korkstopfen aufreibt. Das Kupfer und das Zinn des Messings werden durch Chlorsilber zersetzt und der Gegenstand bedeckt sich mit einem sehr dünnen Ueberzuge von metallischem Silber.

Die Vergoldung auf nassem Wege oder die kalte Vergoldung.

§. 668. Dieser Prozeß, welcher hauptsächlich bei der Vergoldung kupferner Bijouteriegegenstände Anwendung findet, besteht in einem Eintauchen der völlig von Oxyd u. s. w. gereinigten Gegenstände in eine siedende Lösung von Chlorgold in kohlensaurem Kali.

Diese Lösung wird auf folgende Weise dargestellt: man löst 100 Gramm Blattgold in Königswasser auf, welches aus 250 Gramm Salpetersäure von 36° B. und 250 Gramm concentrirter Chlorwasserstoffsäure nebst 250 Gramm Wasser besteht. Andererseits erhitzt man 20 Liter Wasser in einem gußeisernen Kessel, dessen Inneres in Folge früherer Vergoldungen bereits vergoldet ist; in diesem Wasser löst man 3 Kilogramm doppelt-kohlensaures Kali. Sobald das Gold vollständig im Königswasser aufgelöst ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und setzt derselben nach und nach 3 Kilogramm doppelt-kohlensaures Natron zu; es erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen, nach dessen Beendigung man den Inhalt der Porzellanschale in den Kessel gießt. Man läßt die Flüssigkeit 2 Stunden sieden und ersetzt das verdampfende Wasser immer wieder durch heißes Wasser. Das Goldbad ist dann zu der Vergoldung fertig.

Sind die kupfernen Gegenstände abgebrannt und wie bei der Quecksilbervergoldung mit Säure gebeizt, so vereinigt man sie, wenn es ihr Umfang gestattet, mittelst Messingdraht zu mehreren Packeten, deren man eine entsprechende Zahl an einem Glashaken aufhängt. Zur Rechten des Goldbades befindet sich: 1) ein Gefäß voll Beizflüssigkeit, welche aus einem Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure besteht; 2) zwei Schalen voll Wasser; 3) eine Schale mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung; 4) ein Gefäß mit Wasser. Zur Linken des Goldbades stehen zwei oder drei Schalen voll Wasser. Der Vergolder taucht zuerst das Packet Bijouteriewaaren, welches er vergolden will, in die Beizflüssigkeit, alsdann der Reihe nach in die zwei Gefäße mit Wasser, in die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, in die folgende Wasserschale und endlich in das Goldbad. Haben die Gegenstände etwa $\frac{1}{2}$ Minute in dem Goldbade verweilt, so hat sich alles Gold, welches sie aufzunehmen im Stande sind, auf ihnen niedergeschlagen; man hebt sie heraus und wäscht sie in den links stehenden Schalen, worauf man sie in warmen Sägespänen trocknet.

Die vergoldeten Gegenstände werden hierauf der Färbung unterworfen. Man bedient sich hierzu eines Gemenges aus 6 Th. Salpeter, 2 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 Th. schwefelsaurem

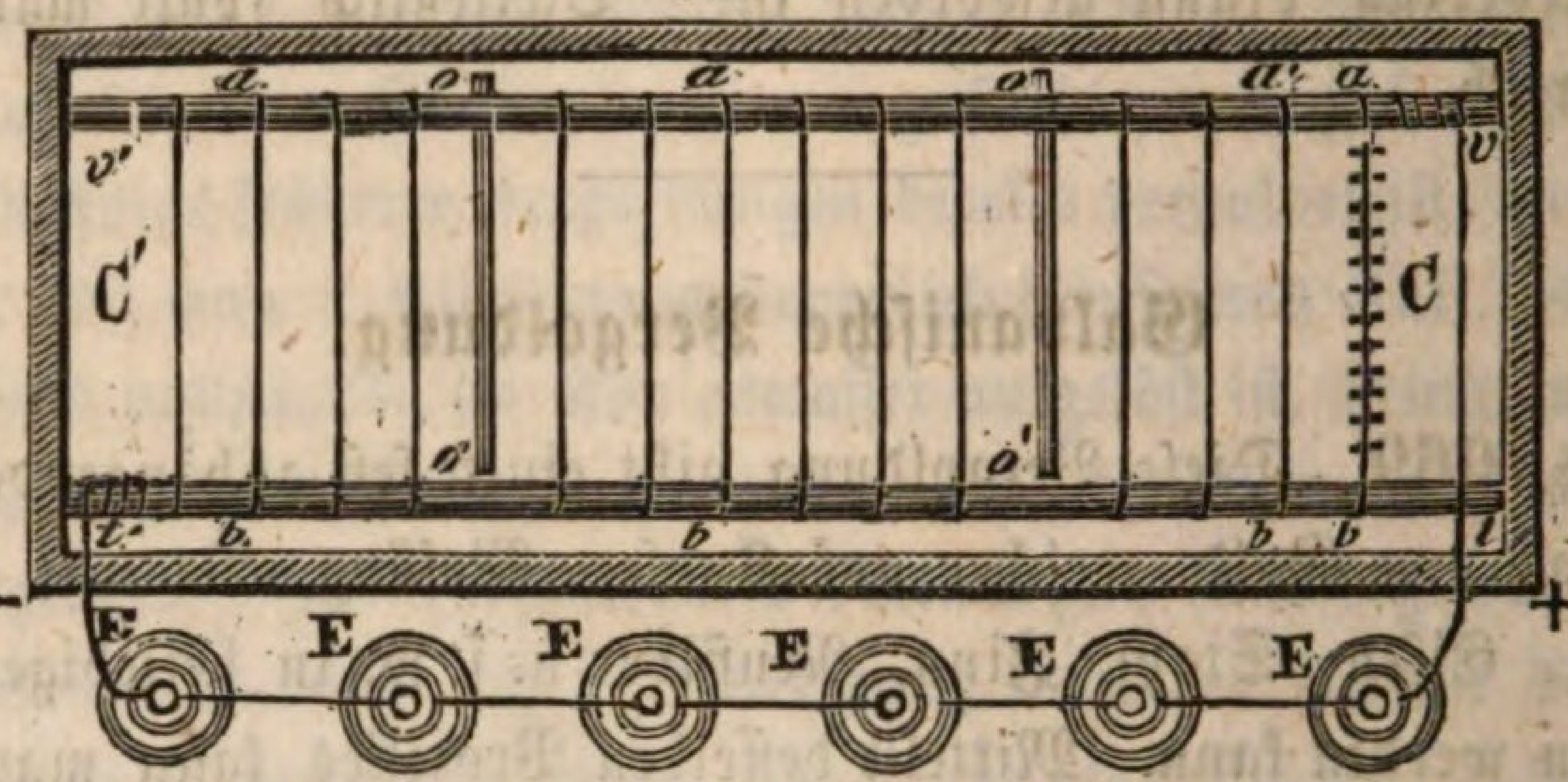
Zinkoxyd in einer möglichst geringen Menge kochenden Wassers gelöst. Man taucht die vergoldeten Gegenstände in ein solches Farbebad, worauf man sie so lange am hellen Feuer trocknet, bis der salzige Ueberzug braun geworden ist. Schließlich spült man sie in Wasser ab.

Galvanische Vergoldung.

§. **669.** Diese Vergoldung gibt einen fest anhängenden Niederschlag von Gold, welcher auf Kupfer, Messing, Bronze, Silber, Platin, Eisen, Stahl, Zinn, Neusilber u. s. w. in beliebiger Dicke erhalten werden kann. Mittelst desselben Prozesses kann man durch zweckentsprechende Umänderungen der Lösungen auch das Kupfer und dessen Legirungen, Silber, Platin, Kobald, Zink u. s. w. niederschlagen. Die Bäder, deren man sich bei der galvanischen Vergoldung bedient, bestehen aus einer Auflösung des Cyanürs von dem Metall, welches man niederschlagen will, in einer Lösung von Cyankalium. Ein und dasselbe Bad kann so zu sagen unendlich oft benutzt werden, wenn man in dasselbe Bleche von dem niederzuschlagenden Metall tauchen läßt, welche man mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung setzt. In dem Maße, als das Metall der Lösung sich auf den Gegenständen, welche mit dem negativen Pole in Verbindung stehen, niederschlägt, löst sich von dem am positiven Pole befestigten Metalle eine entsprechende Menge auf und das Bad behält eine constante Zusammensetzung, wenn die Oberfläche der eintauchenden Metallamellen der Oberfläche der zu überziehenden Gegenstände nahezu gleich ist. Ein Bad, welches am besten zu Vergoldungen dient, besteht aus 100 Th. destillirtem Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Goldcyanür. Das Bad befindet sich in einem größeren hölzernen Kasten CC′ (Fig. 138), welcher inwendig ausgekittet ist. Durch den Kasten gehen zwei vergoldete Metallstäbe *tt′*, *vv′*, welche in die Flüssigkeit tauchen; der Stab *tt′* steht mit dem negativen und der Stab *vv′* mit dem positiven Pole in Verbindung. Zwei große Goldstreifen *oo′* oder mittelst des galvanischen Prozesses sehr stark vergoldete Kupferplatten tauchen in das Bad und stehen mit dem Stabe *vv′*,

folglich mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung. Bewegliche vergoldete Messingstäbchen liegen auf den Stäben *tt'* und *vv'* auf und an diese hängt man die zu vergoldenden Gegenstände auf.

Fig. 138.



Die Säule wird aus einer mehr oder weniger beträchtlichen Zahl von Kupfer- oder Zinkelementen gebildet, welche in eine schwache wäßrige Lösung von Schwefelsäure tauchen. Jedes Element besteht gewöhnlich aus einem hölzernen innen ausgekitteten Eimer, in welchem zwei concentrische Cylinder, einer aus Zink, der andere aus Kupfer, durch ein Holzklötzchen auseinander gehalten werden. Der Zinkcylinder ist vorher möglichst stark mit Quecksilber amalgamirt worden, um ihn vor der zu raschen Einwirkung der Säure zu schützen. In die Eimer bringt man Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist und 5° B. anzeigt. Das Zink eines jeden Elements steht mit dem Kupfer des nächstfolgenden Elements mittelst eines starken Messingdrahtes in Verbindung, welcher an den oberen Theil der Cylinder befestigt ist. Der freie Zink-Cylinder des einen der beiden Schlußelemente steht mit dem Stabe *vv'*, welcher den positiven Pol der Säule bildet, in Verbindung, während der Kupfercylinder des andern Schlußelementes mit dem Stabe *tt'* communicirt, welcher als elektronegativer Pol der Säule auftritt.

Die Gegenstände, welche auf galvanischem Wege vergoldet werden sollen, müssen zuerst abgebrannt werden, wie bei der kalten Vergoldung; das Anbeizen jedoch ist hierbei nicht nöthig. Die Zeit des Eintauchens variirt nach der Dicke der Lage, welche man niederschlagen will. Die Temperatur des Bades muß zwischen 15 und 20° hoch sein und während des Winters künstlich auf dieser Höhe

erhalten werden. Um die Menge Gold zu bestimmen, welche sich niedergeschlagen hat, braucht man den Gegenstand nur vor und nach dem Eintauchen zu wiegen. Die Dicke der Lage vermehrt sich in Verhältniß der Länge der Zeit, in welcher das Eintauchen stattfindet. Es ist also leicht, auch hierin den Gang nach Willkür zu regeln, vorausgesetzt, daß die Säule fort und fort dieselbe Intensität erhält; man kann sich leicht Gewißheit verschaffen, ob diese Bedingung erfüllt ist, wenn man einen Leitungsdraht der Säule mit einer Magnetnadel in Verbindung bringt, welche eine constante Abweichung anzeigen muß.

Um Eisen, Stahl oder Zinn zu vergolden, verfährt man auf dieselbe Weise; man muß jedoch vorher etwas Kupfer auf der Oberfläche des Gegenstandes niederschlagen, indem man denselben einige Momente in ein Bad bringt, welches aus 1 Th. Kupfercyanür und 10 Th. Cyankalium in 100 Th. Wasser besteht.

Galvanische Versilberung.

§. **670.** Die galvanische Versilberung findet hauptsächlich für Gegenstände aus Argentan und Messing Anwendung; man versilbert z. B. Tafelgeräthe und Tischbestecke, welche ächt silbernen vollkommen ähnlich sehen und ihrem Zweck recht gut entsprechen. Man kann die Dicke der Schicht des Silbers nach Willkür vermehren. Gewöhnlich schlägt man 60 Gramme Silber auf 1 Dutzend Tischbestecke nieder, und die Dicke der Silberschicht ist stark genug, um bei täglichem Gebrauch 5 bis 6 Jahre gehörig auszuhalten.

Das Silberbad besteht aus 100 Th. destillirtem Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Cyansilber. Das Verfahren ist übrigens genau so wie bei der Vergoldung. Die Goldbleche des Vergoldungsbades (Fig. 138) werden natürlich hier durch Silberplatten ersetzt. Die versilberten Gegenstände sind von mattem Ansehen, wenn sie das Bad verlassen; man gibt ihnen mittelst des Polirstahls die entsprechende Politur. Sie werden hierauf in eine Lösung von Borax getaucht und in der Muffel bis zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man sie in eine schwache Lösung von Schwefelsäure, worauf sie abgetrocknet werden.

Man kann nach analogem Verfahren auch Platin auf Kupfer oder Silber galvanisch niederschlagen; dasselbe haftet jedoch äußerst schwierig an, und es ist bis jetzt noch nicht geglückt, platinirte Gegenstände zu erhalten, welche von Salpetersäure nicht leicht angegriffen werden. Um Blei und Zink galvanisch niederzuschlagen, bereitet man sich entsprechende Bäder, wenn man Zinkoxyd oder Bleioxyd in einer Lösung von Cyankalium auflöst.

Galvanoplastik.

§. 671. Man kann mit Hülfe eines schwachen elektrischen Stromes auf einen gegebenen Gegenstand eine zusammenhängende und feste Kupferschicht niederschlagen, und so erhabene Zeichnungen mit äußerster Vollkommenheit vertieft nachbilden. Die vom Metall abgenommene so erhaltene Kupferschicht dient nachher als Form, in welcher man mittelst des elektrischen Stromes eine zweite Kupferschicht ablagern läßt, welche das ursprüngliche Metall mit größter Treue nachahmt. Man bedient sich dieses Verfahrens zur Erzeugung von Medaillen und zur Vervielfältigung gestochener Kupferplatten. Der elektrische Strom wird durch ähnliche Vorrichtungen erhalten, wie man sich derselben bei der Vergoldung bedient. Das Bad besteht aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem schwach angesäuertem Kupferoxyd, in welches man den Gegenstand, auf dem das Kupfer metallisch niedergeschlagen werden soll, eintaucht, nachdem man ihn mit dem negativen Pole in Verbindung gebracht hat. Den positiven Pol der Säule läßt man in eine Kupferplatte endigen, welche nahezu dieselbe Oberfläche hat, wie der Gegenstand, und in geringer Entfernung mit demselben in parallele Stellung gebracht wird. Um Medaillen zu erzeugen, verschafft man sich gewöhnlich zuerst eine vertiefte Form, sei dieselbe aus Gyps (§. 463), aus einer leicht schmelzbaren Legirung (§. 605), oder sei sie aus Stearinsäure. Diese Form muß vorher wasserdicht gemacht werden; man taucht sie deshalb einige Augenblicke in ein Gemenge aus geschmolzener Stearinsäure und etwas weißem Wachs. Hierauf bedeckt man die innere Fläche gleichförmig mit Hülfe eines Pinsels mit feinem Graphit. Diese dünne Schicht Graphit macht die Oberfläche zu einem Leiter der Elek-

tricität. Hierauf taucht man die Form in die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, nachdem man sie mit Hülfe eines kleinen Kupferstreifens, welchen man um sie herumschlingt, mit dem negativen Pole der Säule verbunden hat. Das Kupfer, welches sich auf der Form niederschlägt, kann von beliebiger Stärke erhalten werden, wenn man erstere hinreichend lange im Bade verweilen läßt; der Niederschlag löst sich sehr leicht von der Form, welcher zur Darstellung einer unbestimmten Zahl von Medaillen dienen kann. Das Kupfer, welches sich unter dem Einfluß des elektrischen Stromes niederschlägt, besitzt eine körnige krystallinische Structur; diese Körner sind, wenn der Strom sehr schwach war, sehr klein. Es ist leicht, an dem Klange, welchen das Metall beim Anschlagen besitzt, sich zu überzeugen, daß es niemals so dicht ist wie gegossenes oder gewalztes Kupfer.

Die Analyse und das Probiren der Goldlegirungen.

§. 672. Man kann die Analyse der Gold- und Kupferlegirungen durch Cupelliren mit Blei ausführen und genau auf dieselbe Weise verfahren, wie bei der Cupellation der Kupfer- und Silberlegirungen. Wenn die Legirung kein Silber enthält, so gibt das Gewicht des erhaltenen Goldkorns beinahe genau die Menge reinen Goldes an, welche sich in der Legirung befindet; enthält jedoch die Legirung eine gewisse Menge Silber. wie dies häufig der Fall ist, so bleibt das Silber mit dem Golde verbunden zurück. Bei dieser directen Cupellation finden jedoch Verluste und Uebergewichte statt, welche bis zu $\frac{3}{1000}$ betragen.

Um genau die Menge Goldes zu bestimmen, welches sich in einer Legirung aus Kupfer, Silber und Gold befindet, cupellirt man zunächst dieselbe bei mäßiger Temperatur mit einer entsprechenden Menge Silber und Blei. Man erhält auf diese Weise eine Legirung aus Gold und Silber, aus der beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure das Silber aufgelöst wird, während das Gold im Zustande großer Reinheit zurückbleibt. Um aber auf diesem Wege genaue Resultate zu erhalten und bequem zum Ziele gelangen zu können, muß die Menge des Silbers zu der des Goldes in einem entsprechenden

Verhältnisse stehen; ist die Menge des Silbers zu gering, so wird letzteres von der Salpetersäure nicht vollständig aufgelöst; ist die Menge des Silbers dagegen zu groß, so löst sich Kupfer und Silber zwar vollständig auf, aber das Gold scheidet sich hierbei pulverförmig aus, und es ist schwer, es ohne Verlust zu sammeln. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die für diese Analyse am meisten günstigen Bedingungen dann statt finden, wenn die Legirung $^1/_4$ Gold oder $^3/_4$ Silber enthält. Die Legirung wird dann vollständig von der Säure angegriffen, und das ausgeschiedene Gold bleibt, wenn man mit entsprechender Sorgfalt verfährt, mit der ursprünglichen Gestalt der Masse zurück. Das Verfahren, welches zur Erzeugung einer solchen Legirung dient, führt den Namen Inquartation oder Scheidung durch die Quart.

Die Menge Blei, welche zu der Legirung gesetzt werden muß, hängt vom Feingehalte letzterer ab.

Bei Goldmünzen nimmt man 10 Theile Blei auf 1 Theil der Legirung.

Nehmen wir an, man habe den Gehalt einer Goldmünze zu bestimmen, deren gesetzmäßiger Gehalt, welchen man bei ihr als mehr oder weniger richtig annehmen kann, bekanntlich $\frac{900}{1000}$ ist. Man arbeitet gewöhnlich mit 0,500 Gramm der Legirung, worin gesetzmäßig 0,450 Gramm Gold sein sollen; man muß also zur Quartation 1,350 Gramm Silber und 5 Gramm Blei zusetzen.

Das Metallkügelchen, welches man bei der Cupellation erhält, wird auf einem Stahlambos mit dem Hammer abgeplattet, alsdann etwas ausgeglüht und zwischen Cylindern ausgewalzt.

Das so erhaltene dünne Blättchen wird zu einer Spirale aufgerollt: auf das so erhaltene Röllchen läßt man in einem Probirkölbchen (Fig. 139) Salpetersäure einwirken; es wird nämlich mit 80 Gramm Salpetersäure von 22° B. 20 Minuten lang gekocht. Man gießt hierauf die Säure ab und ersetzt sie durch 30 Gramm stärkere Salpetersäure von 32° B. Man läßt es hierauf noch 10 Minuten kochen, und wäscht jetzt, nach Abgießen der Säure, das Gold, welches in der Gestalt eines Röllchens zurückgeblieben ist, wiederholt mit Wasser aus. Der Kolben wird vollständig mit Wasser gefüllt, worauf man

Fig. 139.



seine Oeffnung mit dem Daumen verschließt und ihn umkehrt. Das Goldröllchen sinkt langsam in die Flüssigkeitssäule hinab, ohne dabei auseinander zu fallen. Man nimmt es in einem kleinen Schmelztiegel auf, gießt das Wasser ab und erhitzt den Tiegel unter der Muffel zum Rothglühen.

Es ist wesentlich, die Legirungen von vornherein nicht sofort mit allzu concentrirter Säure zu behandeln, indem das Gold sonst zerfallen würde. Wenn man die Säure mit der angedeuteten Sorgfalt einwirken läßt, so bleibt das Gold in Gestalt einer braunen, sehr leicht zerbrechlichen Masse zurück, welche beinahe dasselbe Volum der ursprünglichen Legirung besitzt; es erleidet jedoch beim Erhitzen eine bedeutende Volumverminderung, erlangt dabei größere Dichtigkeit und nimmt den Glanz und die Farbe des geschmeidigen Goldes an. Das ausgeglühte Gold wird genau gewogen, und man erhält dadurch den Feingehalt der Ligirungen auf $\frac{1}{1000}$ genau.

Goldhüttenprozeß.

§. **673.** Das Gold findet sich beinahe immer in gediegenem Zustande. Bisweilen ist es rein, in den meisten Fällen jedoch mit variabeln Mengen Silber legirt.

Das gediegene Gold findet sich gewöhnlich in quarzreichem Sande, wie er nicht selten in ausgedehnten Alluvionsmassen auftritt. Diese Sandanhäufungen rühren von der Zerstörung krystallinischer Felsmassen her, wie man dieselben in größerer oder geringerer Nähe von den goldhaltigen Sandstätten noch anstehend findet. Das hohe spezifische Gewicht des Goldes war ein Hinderniß, daß dessen Staubtheilchen nicht ebenso weit fortgeführt wurden, wie die andern Minelien, mit denen es ursprünglich gemengt war, und seine Unveränderlichkeit durch die meisten chemischen Reagenzien hat es in seinem metallischen Zustande erhalten. Die Alluvionen, welche Gold enthalten, finden sich gewöhnlich in Thalöffnungen, welche mitten in den Gebirgen liegen, in deren Felsmassen man bisweilen noch Gold eingesprengt findet. Die hauptsächlichsten Ablagerungen goldhaltigen Sandes finden sich in Brasilien, Mexiko, Chili und Afrika, in den Gebirgen des Urals und Altai in Sibirien und endlich in Californien, wo man

neuerdings goldhaltige Sandlager entdeckt hat, welche reicher sind, als alle bisher bekannt gewordenen. Die Menge Goldes, welche man jährlich gewinnt, übersteigt einen Werth von 200,000,000 Fränks. Das Gold befindet sich in diesem Sandmassen gewöhnlich in Gestalt zarter Flitter oder unregelmäßiger rundlicher Körner. Haben diese Körner ein etwas größeres Volum, so gibt man ihnen den Namen Goldklumpen (pèpites). Nicht selten findet man Körner von der Größe einer Haselnuß und bisweilen hat man sogar Goldklumpen entdeckt, deren Gewicht mehrere Kilogramm überstieg. Man hat am Ural sogar einen Goldklumpen von 36 Kilogramm gefunden. Das Gold findet sich in allen Sandmassen, welche von den Flüssen zusammengeführt worden sind, die aus Urgebirgen herströmen, oder deren Wässer weite Strecken in diesen Terrains dahinströmen. In Frankreich kennt man mehrere solcher goldhaltiger Alluvionsmassen. Es findet sich Gold im Ariege in den Pyrenäen, im Gardon in den Cevennen, in der Garonne und im Rhein bei Straßburg. Das Gold kommt aber im Sande dieser Flüsse in zu geringer Menge vor, als daß es eine geregelte Ausbeute gestatten könnte; nichts desto weniger beschäftigen sich die Arbeiter jener Gegenden häufig mit der Gewinnung des Goldes, namentlich wenn es ihnen an änderer Arbeit fehlt. Man bezeichnet sie mit dem Namen Goldwäscher. Die Goldflitter, welche sich im Sande dieser Flüsse befinden, sind gewöhnlich außerordentlich dünn: zu 1 Milligramm gehören oft mehr als zwanzig solcher Flitter.

In Sibirien hält man noch denjenigen Goldsand für bauwürdig, welcher 0,000001 Gold enthält; der Rheinsand enthält im Mittel nur $^1/_8$ von dieser Menge.

Das Gold kommt auch in einigen Gruben Transsylvaniens in Verbindung mit Tellur vor; ebenso findet man in Brasilien eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in kleinen krystallinischen Körnern als sogenannten Goldstaub vor. Endlich gibt es auch in den Gängen im Urgebirge keinen Schwefelkies, der nicht eine geringe Menge Gold enthielte; nicht selten ist dieser Goldgehalt beträchtlich genug, um das Gold daraus mit Vortheil zu gewinnen.

Das Waschen des Goldsandes geschieht auf die einfachste Weise.

Oft bedient man sich hierzu hölzerner Mulden; oft breitet man den Sand auf geneigten Herden aus und läßt Wasser darüber fließen. Diese Waschherde haben kleine Querrinnen, in welchen sich die Goldflitter nebst den schwersten Mineralien ansammeln. Der angereicherte Sand wird nachher der Amalgamation unterworfen.

XVI. Platin.

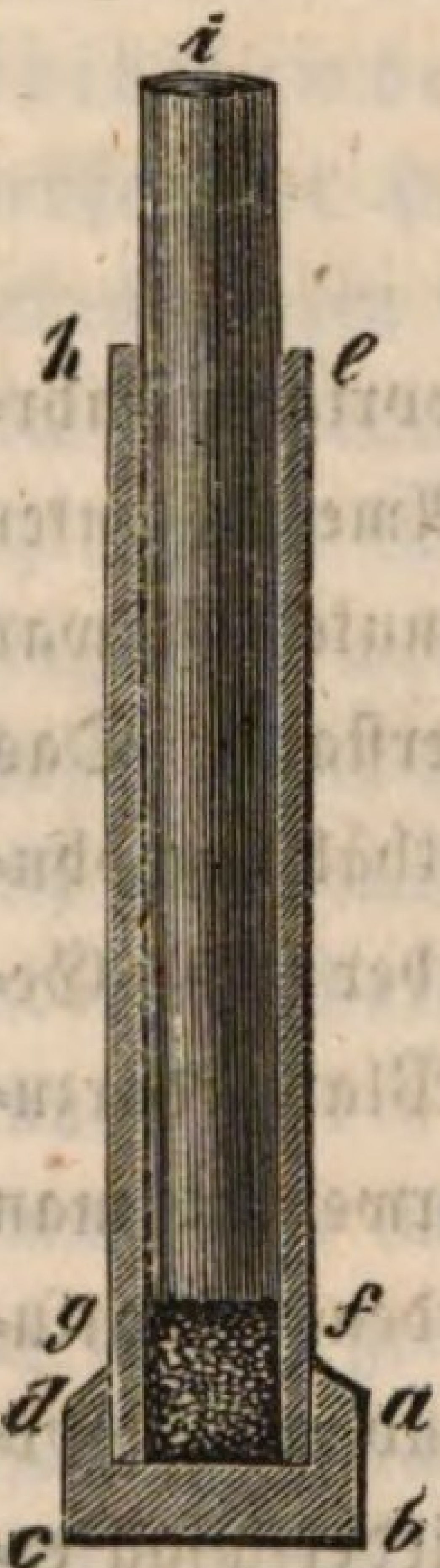
Aequivalent = 1232,0.

§. 674. Das Platin wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Europa eingeführt, während man es in Amerika unter dem Namen platina, d. i. geringes Silber schon längst kannte. Es war aber ohne Anwendung, da man es nicht zu bearbeiten verstand. Das verarbeitete Platin des Handels ist beinahe rein; es enthält gewöhnlich ein wenig Iridium, wodurch seine Härte erhöht, aber seine Geschmeidigkeit vermindert wird. Um vollkommen reines Platin darzustellen, löst man käufliches in Königswasser; hierzu verwendet man gewöhnlich in den Laboratorien unbrauchbar gewordene Platingefäße z. B. alte Tiegel an. Die Lösung wird filtrirt und mit Chlorkalium zersetzt, wodurch ein reichlicher krystallinischer Niederschlag erzeugt wird, nämlich ein Doppelsalz aus Platinchlorid und Chlorkalium, welches in Wasser äußerst wenig löslich ist; dasselbe ist jedoch gewöhnlich mit etwas Chlorkalium-Iridiumchlorid gemengt. Das Gemenge wird mit kohlensaurem Kali gemengt und zum Rothglühen erhitzt. Das Platinchlorid gibt seinen Chlor an das Kalium des kohlensauren Kalis ab, wobei Platin im freien Zustande zurückbleibt, während sich Kohlensäure und Sauerstoff gasförmig entwickeln. Das Doppelsalz aus Iridiumchlorid und Chlorkalium wird ebenfalls zersetzt; allein das Iridium bleibt als Iridiumoxyd zurück. Man behandelt die geglühte Masse mit heißem Wasser, wodurch die alkalischen Salze aufgelöst werden; auf den Rückstand läßt man schwaches Königswasser einwirken, welches nur das Platin auflöst und das Iridium unverändert zurückläßt. Man gießt ein Ammoniaksalz in die Lösung von Platinchlorid und erzeugt dadurch einen krystallinisch gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid $PtCl^2 + NH^3.HCl$,

welchen man nach gehörigem Auswaschen in der Rothglühhitze stark glüht; es bleibt eine schwammige Masse von Platin zurück, welche gewöhnlich den Namen **Platinschwamm** führt.

Um den Platinschwamm in geschmeidiges Platin überzuführen, bringt man ihn in einen Messingcylinder *efgh* (Fig. 140), welcher an seiner Basis in eine Stahlkapsel *abcd* genau eingeschlossen ist. Ein Stahlstempel *ik* paßt ebenfalls genau in den Cylinder. Hat man den Cylinder bis zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt, so setzt man den Stahlstempel darauf und schlägt anfangs schwächer, später stärker mit einem Hammer darauf. Der Platinschwamm wird dadurch auf ein viel geringeres Volum zurückgeführt, und nach Verlauf einiger Zeit nimmt man aus dem Cylinder eine hinreichend dichte Metallscheibe, welche man in einer Muffel der Weißglühhitze aussetzt und auf welche man nachher auf einem Ambos starke Hammerschläge einwirken läßt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Arbeit erhält man eine vollkommen geschmeidige Platinplatte, welche man auf einem Walzwerke zu dünnem Blech auswalzen kann.

Fig. 140.



§. 675. Das Platin widersteht der größten Hitze unserer Gebläseöfen ohne zu schmelzen; man kann es jedoch vor dem Knallgasgebläse und zwischen den Kohlenspitzen einer starken elektrischen Säule zum Schmelzen bringen und in wenigen Augenblicken Stücken von mehreren Gramm in Fluß erhalten. Das Platin besitzt die Eigenschaft, bei der Weißglühhitze für sich allein sich schmieden und schweißen zu lassen; und dies gibt, wie wir sehen werden, ebenfalls ein Mittel an die Hand, den Platinschwamm in geschmeidiges Platin zu verwandeln.

Das Platin besitzt eine grauweiße Farbe und nimmt unter dem Polirstahl einen hohen Glanz an. Im reinen Zustande besitzt es große Geschmeidigkeit; allein es reicht die Gegenwart einer kleinen Menge fremden Metalls hin, diese Eigenschaft wesentlich zu verändern. Die Zähigkeit des reinen Platins weicht wenig von der des Eisens ab, allein das käufliche Platin, welches immer eine geringe

Menge Iridium enthält, besitzt eine viel geringere Zähigkeit, denn ein Platindraht von 2 Meter Durchmesser reißt häufig unter einer Belastung von 125 Kilogr. Die Dichtigkeit des gehämmerten oder gewalzten Platins ist 21,5.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur an der Luft. Es wird von einer geringen Zahl Säuren angegriffen. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Salpetersäure greift es ebenfalls nicht an; doch vermag diese Säure Platin aufzulösen, wenn es mit einer leichten Menge Silber legirt ist. Das eigentliche Auflösungsmittel für Platin ist Königswasser.

Das Platin wird in der Rothglühhitze von Kali, Natron und von Lithium angegriffen; kohlensaure Alkalien äußern keine Wirkung auf dasselbe. Ein Gemenge aus salpetersaurem und ätzendem Kali greift das Platin viel leichter an, als reines Aetzkali. Gewalztes Platin wird nur mit der Länge der Zeit von Schwefel, Phosphor und Arsenik angegriffen; Platinschwamm jedoch vereinigt sich sehr leicht mit diesen Metalloiden und es entstehen schmelzbare, leicht brüchige Legirungen. Ein Gemenge aus Kieselsäure und Kohle greift das Platin ebenfalls an und hierin liegt der Grund der so häufigen Zerstörung der Platintiegel, welche man dem Kohlenfeuer aussetzt. Die Oberfläche des Tiegels wird rauh und das Metall brüchig. Um die Tiegel lange Zeit gut zu erhalten, muß man vermeiden, sie in directe Berührung mit der Kohle zu erhitzen; man stellt sie deshalb in einen irdenen Tiegel, auf dessen Boden sich etwas gebrannte Kalkerde oder Magnesia befindet.

§. **676.** Das Platin kann auch in Gestalt eines chemischen, äußerst fein zertheilten metallischen Niederschlages erhalten werden, welchen man Platinschwarz oder Moor zu nennen pflegt; derselbe besitzt alsdann merkwürdige Eigenschaften, bei welchen wir einen Augenblick verweilen müssen. Man erhält Platinmoor, wenn man Platin in seinen Lösungen mittelst einer organischen, leicht verbrennbaren Substanz reducirt. Gewöhnlich läßt man eine Lösung von Platinchlorid $PtCl^2$ mit etwas kohlensaurem Natron und Zucker sieden; es bildet sich Chlornatrium, während sich Platin metallisch

niederschlägt und der Sauerstoff des Natrons 1 Theil des Zuckers zersetzt, welchen er in Wasser und Kohlensäure verwandelt. Man muß den Kolben, in welchem man die Arbeit vornimmt, mehrmals schütteln, damit das niedergeschlagene Platin sich nicht an den Wänden fest anlegt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und trocknet ihn zwischen Fließpapier sorgfältig ab. Man kann auch den Platinmoor dadurch darstellen, daß man Platinchlorür PtCl in einer concentrirten Lösung von Kali löst und zu derselben, nachdem man sie bis zum Kochen erhitzt hat, nach und nach geringe Mengen Alkohol setzt. Es erfolgt ein sehr lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure, und Platin scheidet sich aus. Man stellt endlich Platinschwarz auch dadurch dar, daß man schwefelsaures Platinoxyd in der Wärme mittelst Alkohol zersetzt.

Das fein zertheilte metallische Platin besitzt die merkwürdige Eigenschaft, Gase in großer Menge zu condensiren. So hat z. B. Platinschwarz, welches einer Atmosphäre von Sauerstoffgas ausgesetzt gewesen ist, mehrere hundert mal sein Volumen von diesem Gase condensirt und erzeugt dann sehr intensive Verbrennungserscheinungen. Gießt man einige Tropfen absoluten Alkohol auf so mit Sauerstoff beladenes Platinschwarz, so erfolgt augenblicklich eine Entzündung und die ganze Masse wird weißglühend. Bringt man eine Schale, welche Platinschwarz enthält, unter eine mit Luft gefüllte Glocke, deren Wandungen mit Alkohol befeuchtet sind, so erleiden die Alkoholdämpfe eine langsame Oxydation, wobei sich Essigsäure bildet. Das Platinschwarz, wie es nach den verschiedenen Verfahren, welche wir angegeben haben, bereitet wird, zeigt diese Eigenschaft nicht in demselben Grade, sondern es ist dasjenige am meisten zur Darstellung von Essigsäure geeignet, welches man durch Zersetzung des schwefelsauren Platinoxyds mittelst Alkohol erhält.

Diese Eigenschaft des Platinmoors findet man noch, obgleich in einem viel geringeren Grade, am Platinschwamm und selbst noch an dünnem Platinblech. So erfolgt z. B. wie wir (§. 74) gesehen haben, augenblicklich eine Explosion, wenn man etwas Platinschwamm in einen Cylinder wirft, welcher ein explodirendes Gemisch von Sauer- und Wasserstoff enthält; ebenso bricht ein Strom von Wasser-

stoffgas in Flammen aus, wenn man ihn auf Platinschwamm leitet, der sich in der Luft befindet. Man hat auf diese Eigenschaft die Construction der sogenannten Wasserstoffgasfeuerzeuge gegründet.

Ausgewalztes Platin zeigt diese Eigenschaft in gewöhnlicher Temperatur nicht, doch offenbart sich dieselbe bereits in einer Temperatur von ungefähr 200°. Befestigt man über dem Dochte einer Spirituslampe eine Spirale von Platindraht (Fig. 141) und zündet letztere hierauf an, so kann man, sobald der Platindraht zum Rothglühen erhitzt ist, die Flamme ausblasen, und die Spirale wird trotzdem fortglühen, vorausgesetzt, daß man sie beim Ausblasen nicht zu sehr abgekühlt, sondern vermieden hat, den Luftstrom auf sie wirken zu lassen. Der Alkoholdampf, welcher aus dem Dochte aufsteigt, brennt in Berührung mit der Platinspirale und entwickelt Wärme genug, um sie weißglühend zu erhalten. Der Versuch glückt besser, wenn man zu dem Alkohol etwas Aether setzt; man hat ihn Versuch mit der Davy'schen Lampe ohne Flamme genannt. Ebenso bleibt eine Spirale, wenn man etwas Aether auf den Boden eines Fußglases (Fig. 142) gießt und dieselbe nach vorherigem Rothglühen hineintaucht, während sie am andern Ende an einem unvollständig schließenden Pappdeckel befestigt ist, lange Zeit hindurch stark weißglühend. Die Alkohol- und Aetherdämpfe erleiden bei diesen Versuchen eine unvollständige Verbrennung, bei welcher sich flüchtige Producte von saurem und erstickendem Geruche bilden.

Fig. 141.

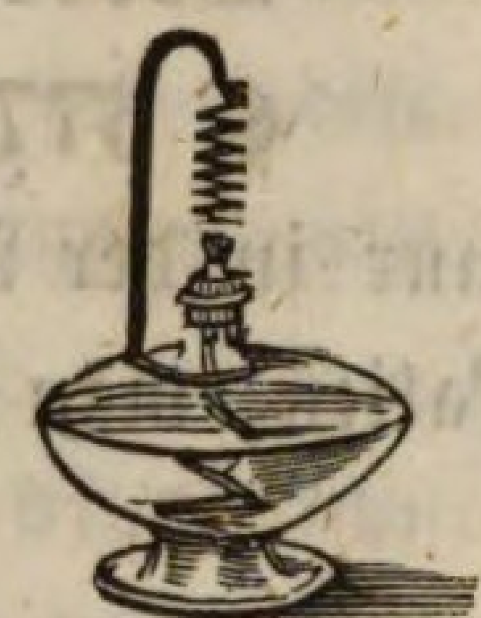


Fig. 142.



Ammoniak und Stickoxydgas verwandeln sich, wenn sie mit Sauerstoffgas gemengt sind, in Berührung mit Platinmoor in Salpetersäure. In einem Gasgemenge von Stick- und Wasserstoff bildet sich dagegen Ammoniak, wenn dasselbe mit Platinschwamm in Berührung kommt. Zum Gelingen dieses Versuches erwärmt man den Platinschwamm am besten in der Glasröhre, durch welche man das Gasgemenge leitet, auf 150 bis 200°.

Der Platinschwamm verliert in kurzer Zeit diese Eigenthümlichkeit, allein es reicht hin, denselben, um ihm dieselbe wiederzu-

geben, einige Augenblicke in Salpetersäure zu erhitzen und nachher bis zum dunkeln Rothglühen auszuglühen. Der Platinmoor hört ebenfalls nach einiger Zeit auf wirksam zu sein, er erhält jedoch diese Eigenschaft wieder, wenn man ihn mit heißer Salpetersäure behandelt, alsdann mit Wasser gut auswäscht und schließlich in gelinder Wärme trocknet.

Verbindung des Platins mit dem Sauerstoff.

§. 677. Das Platin verbindet sich direct mit dem Sauerstoff nur in der Rothglühhitze und unter Mitwirkung der kaustischen Alkalien; man kennt nur zwei Oxyde des Platins:

Platinoxydul PtO,

Platinoxyd PtO^2.

Diese beiden Oxyde sind schwache Basen; jedes derselben bildet mit den energischen Säuren eine Reihe von Salzen. Sie zersetzen sich unter Zurücklassung von metallischem Platin leicht in der Wärme.

Das Platinoxydul PtO wird durch Zersetzung von Platinchlorür $PtCl$ mittelst einer Lösung von kaustischem Kali dargestellt. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches aus Platinoxydhydrat besteht. Dieses Hydrat löst sich in einer concentrirten Lösung von Kali auf und letzteres färbt sich dadurch braun. Beim Erhitzen gibt es zuerst Wasser, später seinen Sauerstoff ab. Das Platinoxydulhydrat löst sich in den Säuren auf und die Lösungen, welche nicht durch Chlorammonium gefällt werden, besitzen eine braune Farbe.

Platinoxyd PtO^2 wird dadurch dargestellt, daß man zu salpetersaurem Platinoxyd die Hälfte derjenigen Menge Kali setzt, welche zur vollständigen Zersetzung dieses Salzes nöthig ist; es bildet sich ein voluminöser brauner Niederschlag, welcher aus Platinoxydhydrat $PtO^2 + 2HO$ besteht. Wollte man eine größere Menge Kali hinzusetzen, so würde der Niederschlag davon enthalten. Das Hydrat verliert sein Wasser bei geringer Temperaturerhöhung und wird dadurch schwarz; steigert man die Temperatur, so gibt es seinen Sauerstoff ebenfalls ab. Das Platinoxydhydrat löst sich in Säuren und die Lösungen nehmen eine orangegelbe Farbe an; geglühtes Oxyd ist unlöslich. Das Hydrat löst sich auch leicht in einer concentrirten

Lösung von kaustischem Kali. Die verdampfte Flüssigkeit hinterläßt Krystalle von platinsaurem Kali.

Platinoxydulsalze.

§. 678. Diese Salze gewähren wenig Interesse und sind deshalb bis jetzt noch wenig durchforscht. Sie bilden braune Lösungen, welche nicht krystallisiren. Kali schlägt sie nicht nieder, wenn ihre Lösungen hinlänglich verdünnt sind. Die kohlensauren Alkalien erzeugen braune Niederschläge, welche in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Schwefelwasserstoff so wie Ammoniumsulphhydrat erzeugt schwarze Niederschläge.

Man hat bis jetzt nur das oxalsaure Platinoxydul krystallisirt erhalten können. Zu seiner Darstellung erhitzt man Platinoxydhydrat mit einer Lösung von Oxalsäure; das Platinoxyd wird zu Oxydul reducirt, welches sich in überschüssiger Oxalsäure unter Entwickelung von Kohlensäure löst. Die Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen oxalsaures Platinoxydul in kleinen kupferrothen Krystallnadeln aus.

Platinoxydsalze.

§. 679. Platinoxydsalze besitzen orangegelbe Farbe. Kaustisches Kali schlägt sie braun nieder; der Niederschlag besteht aus platinsaurem Kali, welcher sich in einem Ueberschuß von kaustischem Kali wieder löst. Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulphhydrat geben schwarze Niederschläge, welche sich in einem großen Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflösen. Alle diese Salze zersetzen sich in der Wärme unter Zurücklassung von metallischem Platin. Zink und Eisen zersetzen die Lösungen der Platinoxydsalze und schlagen das Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers metallisch nieder. Chlorkalium und Chlorammonium erzeugen in den Lösungen der Platinoxydsalze krystallinische gelbe Niederschläge, welche aus Doppelsalzen nach den Formeln $PtCl^2 + KCl$, $PtCl^2 + NH^3.HCl$ bestehen. Diese Doppelverbindungen sind in reinem Wasser sehr wenig, und in Wasser, zu welchem man eine geringe Menge Alkohol gesetzt hat, beinahe völlig unlöslich. Das Ammoniumplatinchlorid hinterläßt beim Glühen

Platinschwamm; das Kaliumplatinchlorid zersetzt sich in der Wärme in metallisches Platin und in Chlorkalium, welches letztere man mit Wasser ausziehen kann, wodurch man reines Platin erhält. Das Platinchlorid ist diejenige Platinlösung, deren man sich in den chemischen Laboratorien ausschließlich bedient. Diese Lösung zeigt eine eigenthümliche Reaction, welche wir hier anzugeben nicht unterlassen dürfen. Das Kali und das Ammoniak und ihre kohlensauren Verbindungen, wie im Allgemeinen alle Kali- und Ammoniaksalze, schlagen das Platin in Doppel-Chloriden nieder; während Natron und seine Salze keine Niederschläge bilden.

Verbindung des Platins mit dem Chlor.

§. **680.** Man kennt zwei Verbindungen des Platins mit dem Chlor; sie entsprechen den beiden Oxyden.

Platinchlorür PtCl erhält man durch Erhitzen von trockenem Platinchlorid $PtCl^2$ in einem Oelbade, dessen Temperatur man langsam auf 200° erhöht und so lange erhält, als noch eine Chlorentwickelung stattfindet. Das Platinchlorid gibt hierbei die Hälfte seines Chlors ab und verwandelt sich in ein tief dunkelgrünes Pulver, welches aus Platinchlorür besteht. Man erhält ebenfalls Platinchlorür in Gestalt eines graugrünen Niederschlags, wenn man einen Strom schwefliger Säure durch eine Lösung von Platinchlorid leitet, in welcher keine überschüssige Säure enthalten ist; es bildet sich zu gleicher Zeit hierbei Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Platinchlorür ist im Wasser unlöslich, die Chlorwasserstoffsäure dagegen leicht löslich. Setzt man zu einer solchen Lösung Salmiak oder Chlorkalium, so bildet sich kein Niederschlag; beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man jedoch schöne Krystalle von Doppelt-Chlorverbindungen, welche nach den Formeln $PtCl + KCl$ und $PtCl + NH^3.HCl$ zusammengesetzt sind.

Platinchlorid erhält man durch Auflösen von Platin in Königswasser: man verdampft die Flüssigkeit zur Vertreibung der überschüssigen Säure in mäßiger Wärme und behandelt den Rückstand mit Wasser. Die Lösung des Platinchlorids besitzt eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Braune; sie erscheint dunkler, wenn sie

etwas Platinchlorür enthält. Das Platinchlorid krystallisirt nicht; es bleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit in Gestalt einer zerfließlichen braunen Masse zurück, welche sich leicht in Alkohol löst. Das Platinchlorid verbindet sich mit einer großen Zahl metallischer Chlorüre. Das Kaliumplatinchlorid und das Ammoniumplatinchlorid haben für die chemische Analyse ein ganz besonderes Interesse, weil sie in Wasser äußerst wenig und in Alkohol völlig unlöslich sind. Löst man diese Doppelt-Chlorverbindungen in einer großen Menge heißen Wassers, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen der Flüssigkeit diese Doppelsalze in regelmäßigen gut ausgebildeten Krystallen von orangegelber Farbe. Ihre Formeln sind $PtCl^2 + KCl$ und $PtCl^2 + NH^3HCl$. Das Chlornatrium bildet mit dem Platinchlorid eine analoge Doppelverbindung, allein diese ist in Wasser und Alkohol sehr löslich. Ihre Lösung gibt beim Verdampfen schöne gelbe Krystalle, welche nach der Formel $PtCl^2 + NaCl + 6HO$ zusammengesetzt sind.

Die Extraction des Platins.

§. **681.** Das Platin findet sich in gediegenem Zustande in ähnlichen sandigen Alluvionsmassen, in welchen man das Gold antrifft; die hauptsächlichsten Platinlager finden sich in Columbien, Brasilien und am Ural in Sibirien. Das Platin findet sich in kleinen Körnern in diesen Sandlagern zerstreut; man hat jedoch auch Klumpen gefunden, deren Gewicht bis auf 10 Gr. stieg. Der Platinsand wird verschiedenen Wäschprozessen unterworfen, welche schließlich einen Sand liefern, der zwar sehr reich an Platin, aber von sehr complicirter Zusammensetzung ist. Dieser Sand enthält nämlich die gewöhnlichen Begleiter des Platins, wie Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium und außerdem Gold, Silber, Eisen und Kupfer; ferner viele schwere Mineralien als Magneteisen, Titaneisen, Chromeisen, Kiese u. s. w.

Enthält der Platinsand eine etwas wesentliche Menge Gold, so entzieht man ihm dasselbe vorher durch Amalgamation. Die möglichst vollständig auf mechanische Weise gereinigten Erze werden in großen Glasballons mit Königswasser erhitzt, welches einen Ueber-

schuß von Chlorwasserstoffsäure enthält; man fügt jedoch auch etwas Wasser hinzu, um so wenig als möglich Iridium aufgelöst zu erhalten, durch welches das Platin spröde wird. Das Königswasser wird mehrmals abgegossen und durch neue Portionen ersetzt, bis sich das Platin vollständig aufgelöst hat. Man gießt die Platinlösung, nachdem sie sich ruhig durch Absetzen geklärt hat, vom Rückstande ab und versetzt sie mit einer concentrirten Salmiaklösung, wodurch das Platin beinahe vollständig in Gestalt von Ammoniumplatinchlorid niedergeschlagen wird.

Das Ammoniumplatinchlorid oder der sogenannte Platinsalmiak wird der Rothglühhitze ausgesetzt und gibt dadurch Platinschwamm, welcher mit den Händen fein zertheilt und in Wasser zu einem Teige geknetet wird, welchen man durch ein Sieb gehen läßt; die auf dem Siebe zurückbleibenden gröberen Theile werden von Neuem zerkleinert, wobei man die Anwendung eines harten Körpers sorgfältig vermeidet, wodurch leicht einzelne dicke Stücke gebildet werden könnten. Es ist wesentlich, daß der Arbeiter große Sorgfalt auf diese einzelnen Proceduren verwendet, denn es reicht etwas Staub oder ein Haar hin, wenn es in den Platinschwamm kommt, im geschmiedeten Platin sehr große Fehler zu verursachen. Man wäscht das Platinpulver gewöhnlich durch Decantiren mehrmals aus, um fremdartigen Staub zu entfernen.

Der Platinteig wird jetzt in einen Apparat gebracht, welcher dem in Fig. 140 verzeichneten sehr ähnlich ist, nur daß er viel größere Dimensionen hat; man hat hierbei sorgfältig darauf zu sehen, daß keine eingeschlossenen Luftblasen im Platinteige zurückbleiben. Anfangs wird die Masse mit einem Holzstempel, später mit einem Metallstempel zusammengepreßt. Das Wasser scheidet sich vom Platin und letzteres wird dichter und dichter; schließlich comprimirt man es möglichst stark mit Hülfe einer hydraulischen Presse. Die erhaltene Platinscheibe wird in einem irdenen Tiegel der Weißglühhitze ausgesetzt und auf dem Ambose mit einem gewichtigen Hammer bearbeitet. Man erhitzt hierauf nochmals und schließt die Bearbeitung durch wiederholtes Ausschmieden.

Ueber die Verhältnisse, in welchen sich die Körper mit einander verbinden.

Theorie der chemischen Aequivalente.

§. 682. Die alten Chemiker nahmen an, es könnten sich die Körper in allen Verhältnissen mit einander verbinden und ein zusammengesetzter Körper brauche seine Bestandtheile nicht in unveränderlichen Gewichtsmengen zu enthalten. Die Epoche, seit deren Beginn man den Gebrauch der Wage im chemischen Laboratorium eingeführt und dadurch das Fehlerhafte dieser Ansicht erkannt hat, ist ziemlich neu. Mit Beginn dieser Epoche fingen die Chemiker an, wetteifernd die Zusammensetzung der Körper nach Maß und Gewicht zu bestimmen; die Methoden der chemischen Analyse vervollkommneten sich nach und nach und bald entdeckte man eine Reihe merkwürdiger Gesetze, welchen die chemischen Verbindungen gehorchen. Auf die Totalität dieser Gesetze ist die heutige Theorie der chemischen Aequivalente gegründet. Wir wollen uns bemühen, diese Theorie zu erklären, indem wir sie, ohne zu irgend einer Hypothese unsre Zuflucht zu nehmen, ausschließlich aus den Ergebnissen des chemischen Experiments zu entwickeln suchen.

§. 683. Wenn wir relative Gewichte zweier oder mehrerer sich mit einander verbindender Körper in Bezug auf die Gewichte der daraus entstehenden Verbindungen mit einander vergleichen, so finden wir, daß letztere immer der Summe der Gewichte der einzelnen Bestandtheile gleich sind. Es ergibt sich also aus dem Versuch, daß die Körper in ihren Verbindungen ihre gegenseitigen Gewichte behalten.

§. 684. Wenn zwei Körper sich unter irgend welchen Verhältnissen zu Verbindungen vereinigen, welche gleiche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, so findet die Vereinigung immer nach unverän-

derlichen Verhältnissen statt. War einer der Körper in Bezug auf den andern im Ueberschuß vorhanden, so bleibt die überschüssige Menge im freien Zustande zurück. Dies ist wenigstens der Fall, wenn die neue Verbindung sich durch Krystallisation aus der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, ausscheidet. Man nennt dieses Gesetz das Gesetz der Vereinigung in bestimmten Proportionen.

§. **685.** Es können sich zwei Körper oft in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden und geben dadurch Veranlassung zur Entstehung mehrerer unter sich verschiedener Verbindungen; in diesem Falle gilt das Gesetz der Vereinigung nach bestimmten Proportionen für jede dieser Verbindungen.

§. **686.** Wenn sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden und man die Zusammensetzung dieser bestimmten Verbindungen auf ein und dasselbe Gewicht des einen der Bestandtheile bezieht, so findet man, daß die Gewichtsmenge des andern Körpers in den verschiedenen Verbindungen unter einander in sehr einfachen Verhältnissen bestehen, z. B. in einem durch folgende Zahlen ausgedrückten Verhältnisse $1 : {}^3/_2 : 2 : {}^5/_2 : 3 : {}^7/_2 : 4 : 5 : 6 : 7 \ldots$

Wir wollen einige Proben von der Genauigkeit dieses Gesetzes anführen und zwar dieselben zunächst aus den binären Verbindungen der einfachen Körper wählen.

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff 5 bestimmte Verbindungen (§. 121); die chemische Analyse hat gezeigt, daß 100 Th. dieser Verbindungen bestehen:

Stickstoffoxydul	Stickstoff . .	63,63
	Sauerstoff .	36,37
		100,00
Stickoxyd	Stickstoff . .	46,66
	Sauerstoff .	53,34
		100,00
Salpetrige Säure . . .	Stickstoff . .	36,84
	Sauerstoff . .	63,16
		100,00

Untersalpetersäure . . .	Stickstoff . .	30,43
	Sauerstoff .	69,57
		100,00
Salpetersäure	Stickstoff . .	25,93
	Sauerstoff .	74,07
		100,00

Drückt man die Zusammensetzung dieser verschiedenen Körper in Bezug auf ein und dasselbe Gewicht (sei es welches es wolle) Stickstoff aus, so findet man, daß die Gewichtsmengen Sauerstoff sich untereinander verhalten, wie die ganzen Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Nehmen wir an, diese constante Menge Stickstoff werde durch die Zahl 175 angedeutet, welche wir hier deßhalb wählen, weil sie für uns bald eine spezielle Wichtigkeit haben wird, so sehen wir, daß die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff folgenden Gewichtsverhältnissen entsprechen:

Stickstoffoxydul	Stickstoff . .	175,0
	Sauerstoff .	100,0
		275,0
Stickoxyd	Stickstoff . .	175,0
	Sauerstoff .	200,0
		375,0
Salpetrige Säure . . .	Stickstoff . .	175,0
	Sauerstoff .	300,0
		475,0
Untersalpetersäure . . .	Stickstoff . .	175,0
	Sauerstoff .	400,0
		575,0
Salpetersäure	Stickstoff . .	175,0
	Sauerstoff .	500,0
		675,0

Die multiplen Proportionen des Sauerstoffs in Bezug auf ein und dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff treten hier mit aller Klarheit hervor.

Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff fünf Hauptverbindungen (§. 493); ihre Zusammensetzung in Procenten ist folgende:

Manganoxydul	Mangan . .	77,04
	Sauerstoff .	22,96
		100,00
Manganoxyd	Mangan . .	69,68
	Sauerstoff .	30,32
		100,00
Mangansuperoxyd . . .	Mangan . .	63,28
	Sauerstoff .	36,72
		100,00
Mangansäure	Mangan . .	53,47
	Sauerstoff .	46,53
		100,00
Uebermangansäure . . .	Mangan . .	49,61
	Sauerstoff .	50,39
		100,00

Berechnet man die Zusammensetzung dieser verschiedenen Oxyde auf irgend eine, jedoch für alle Verbindungen dieselbe Gewichtsmenge Mangan, so findet man, daß die Gewichtsmengen Sauerstoff sich unter einander verhalten, wie die Zahlen: 1 : $^3/_2$: 2 : 5 : $^7/_2$. Dieses Verhältniß wird sofort aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher die constante Gewichtsmenge Mangan durch die Zahl 344,7, welcher wir bald eine bestimmte Deutung beilegen werden, ausgedrückt wird:

Manganoxydul	Mangan . .	344,7
	Sauerstoff .	100,0
		444,7
Manganoxyd	Mangan . .	344,7
	Sauerstoff .	150,0
		494,7
Mangansuperoxyd . . .	Mangan . .	344,7
	Sauerstoff .	200,0
		544,7
Mangansäure	Mangan . .	344,7
	Sauerstoff .	300,0
		644,7

Uebermangansäure . . .	Mangan . .	344,7
	Sauerstoff .	350,0
		694,7

Analoge Beziehungen treten bei allen binären Verbindungen der einfachen Körper auf. Es zeigt also der directe Versuch, daß wenn ein einfacher Körper A mehrere Verbindungen mit ein und demselben einfachen Körper B eingeht, und man die Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen für ein und dasselbe Gewicht des Körpers A berechnet, die Gewichtsmengen des Körpers B unter sich in äußerst einfachen rationalen Zahlenverhältnissen stehen. Dieses Gesetz ist unter dem Namen Gesetz der multiplen Proportionen bekannt.

§. 687. Allein es existiren zwischen den Gewichtsmengen der einfachen Körper, welche durch ihre gegenseitige Vereinigung jene große Zahl der uns bereits bekannten Verbindungen bilden, noch viel merkwürdigere Verhältnisse, welche wir jetzt näher ins Auge fassen wollen. Ehe wir dieselben jedoch in der Form eines allgemeinen Gesetzes ausdrücken, wollen wir versuchen, sie durch einfache Beispiele verständlich zu machen.

Der Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, nämlich das Wasser und das oxydirte Wasser; die Gewichtsmengen Sauerstoff, welche sie enthalten, verhalten sich in Bezug auf ein und dieselbe Menge Wasserstoff wie 1 : 2. Nimmt man nun für ein und dieselbe constante Menge Wasserstoff die Zahl 12,5 an, so wird die Zusammensetzung der beiden Verbindungen durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Wasser	Wasserstoff .	12,5
	Sauerstoff . .	100,0
		112,5
Wasserstoffsuperoxyd . .	Wasserstoff .	12,5
	Sauerstoff . .	200,0
		312,5

Der Wasserstoff bildet ebenfalls zwei Verbindungen mit dem Schwefel: Wasserstoffsulphid und Wasserstoffbisulphid

welche bei Annahme ein und derselben Gewichtsmenge 12,5 Wasserstoff folgende Zusammensetzung haben:

Wasserstoffsulphid . . .	Wasserstoff .	12,5
	Schwefel . .	200,0
		212,5
Wasserstoffbisulphid . . .	Wasserstoff .	12,5
	Schwefel . .	400,0
		412,5

Man kennt nur eine einzige Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff, nämlich die Selenwasserstoffsäure; ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch:

Selenwasserstoffsäure . .	Wasserstoff .	12,5
	Selen	491,0
		503,5

Der Wasserstoff bildet endlich mit dem Chlor, Jod und Brom nur eine einzige Verbindung: Chlor-, Jod-, Brom-Wasserstoffsäure; ihre Zusammensetzungen werden in Bezug auf 12,5 Wasserstoff folgendermaßen ausgedrückt:

Chlorwasserstoffsäure . .	Wasserstoff .	12,5
	Chlor	443,2
		455,7
Bromwasserstoffsäure . .	Wasserstoff .	12,5
	Brom . . .	978,3
		990,8
Jodwasserstoffsäure . . .	Wasserstoff .	12,5
	Jod	1578,2
		1590,7

Es verbinden sich also 12,5 Gewichtstheile Wasserstoff mit den Gewichten

Sauerstoff	100	u. 2 × 100
Schwefel	200	u. 2 × 200
Selen	491	
Chlor	443,2	
Brom	978,3	
Jod	1578,2	

§. 688. Verweilen wir jetzt bei den Gewichtsverhältnissen, nach welchen dieselben einfachen Körper sich mit dem Sauerstoff zu bestimmten Verbindungen vereinigen.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff eine große Zahl von Verbindungen; ihre Zusammensetzungen, auf 200 Gewichtstheile Schwefel berechnet, welche sich mit 12,5 Wasserstoff zu Bildung von Wasserstoffsulphid vereinigten, sind folgende:

Unterschweflige Säure .	Schwefel . . .	200,0
	Sauerstoff . .	100,0
		300,0
Schweflige Säure . . .	Schwefel . .	200,0
	Sauerstoff . .	200,0
		400,0
Unterschwefelsäure . . .	Schwefel . .	200,0
	Sauerstoff . .	250,0
		450,0
Schwefelsäure	Schwefel . .	200,0
	Sauerstoff . .	300,0
		500,0

Es ergibt sich also hieraus folgende äußerst merkwürdige Thatsache: 200 Th. Schwefel, welche sich mit 12,5 Th. Wasserstoff zur Bildung von Wasserstoffsulphid vereinigten, haben sich in der unterschwefligen Säure mit 100 Th. Sauerstoff verbunden, d. i. genau dieselbe Menge Sauerstoff, welche in Vereinigung mit 12,5 Th. Wasserstoff Wasser bildet, und in allen übrigen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff haben sich 200 Th. Schwefel mit Sauerstoffmengen vereinigt, welche Multipeln von 100, durch die einfachen Zahlen 2, $^5/_2$, 3 ausgedrückt, sind.

§. 689. Das Selen bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, selenige Säure und Selensäure; ihre Zusammensetzung, auf 491 Gewichtstheile Selen berechnet, welche sich mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff zur Bildung von Selenwasserstoffsäure vereinigen, ist folgende:

Selenige Säure	Selen . . .	491,0
	Sauerstoff .	200,0
		691,0
Selensäure.	Selen . . .	491,0
	Sauerstoff .	300,0
		791,0

Hier verbinden sich 491 Theile Selen, welche mit 12,5 Theilen Wasserstoff Selenwasserstoffsäure bilden, zu Erzeugung von seleniger und Selensäure mit Gewichtsmengen Sauerstoff, welche das zwei- und dreifache (Multipeln) derjenigen Gewichtsmenge (100) Sauerstoff sind, die mit derselben Gewichtsmenge (12,5) Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt.

§. **690.** Zugleich muß hier bemerkt werden, daß die Zusammensetzung der selenigen und Selensäure genau der Constitution der schwefligen- und der Schwefelsäure entspricht, welche letztgenannten Säuren mit ersteren in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften vollkommene Analogie zeigen. Wir haben also hier das erste Beispiel eines sehr allgemeinen äußerst wichtigen Gesetzes, daß nämlich: die binären Verbindungen von ähnlichen chemischen Eigenschaften ähnliche Zusammensetzung, d. i. in gewisser Beziehung vollkommene Analogie zeigen.

§. **691.** Das Chlor bildet mit dem Sauerstoff fünf Hauptverbindungen; ihre Zusammensetzung auf 443,2 Gewichtstheile Chlor bezogen, welche mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff, sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigen, ist:

Unterchlorige Säure . . .	Chlor . . .	443,2
	Sauerstoff .	100,0
		543,2
Chlorige Säure	Chlor . . .	443,2
	Sauerstoff .	300,0
		743,2
Unterchlorsäure	Chlor . . .	443,2
	Sauerstoff .	400,0
		843,2

Chlorsäure	Chlor	443,2
	Sauerstoff	500,0
		943,2
Ueberchlorsäure	Chlor	443,2
	Sauerstoff	700,0
		1143,2

Die Gewichtsmenge 443,2 Chlor, welche mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff sich zu Chlorwasserstoffsäure vereingt, ist in der unterchlorigen Säure mit 100 Theilen Sauerstoff, welche mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff Wasser bilden, in Verbindung getreten, und in den anderen Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff hat sich dieselbe Gewichtsmenge 443,2 Chlor mit Multipeln der 100 Theile Sauerstoff nach dem sehr einfachen Zahlenverhältniß 3, 4, 5 und 7 verbunden. Wir finden demnach hier ganz dasselbe Factum, welches wir bereits bei den Verbindungen des Schwefels und des Selens mit dem Sauerstoff kennen lernten.

§. 692. Es sind bis jetzt mit vollkommener Sicherheit nur zwei Verbindungen des Broms mit dem Sauerstoff bekannt; ihre Zusammensetzung in Bezug auf 978,0 Gewichtstheile Brom, welche mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff Bromwasserstoffsäure bilden, ist folgende:

Unterbromige Säure	Brom	978,0
	Sauerstoff	100,0
		1078,0
Bromsäure	Brom	978,0
	Sauerstoff	500,0
		1478,0

Die Gewichtsmenge Brom, welche mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff Bromwasserstoffsäure bildet, vereinigt sich also mit Gewichtsmengen Sauerstoff, welche Multipeln nach 1 und 5 derjenigen Gewichtsmengen Sauerstoff sind, die mit 12,5 Wasserstoff zur Bildung von Wasser zusammentritt. Die unterbromige und die Bromsäure entsprechen in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften der unter-

chlorigen Säure und der Chlorsäure; sie sind auch den letztgenannten Säuren analog zusammengesetzt. Wir haben also hier ein zweites Beispiel des oben (§. 690) ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes.

§. 693. Die Verbindungen, welche man bis jetzt vom Jod mit dem Sauerstoff kennt, zeigen in Bezug auf 1578,2 Gewichtstheile Jod, welche mit 12,5 Wasserstoff Jodwasserstoffsäure bilden, folgende Zusammensetzung:

Unterjodsäure	Jod ...	1578,2
	Sauerstoff.	400,0
		1978,2
Jodsäure	Jod ...	1578,2
	Sauerstoff.	500,0
		2078,2
Ueberjodsäure	Jod ...	1578,2
	Sauerstoff.	700,0
		2278,2

Die Gewichtsmenge 1578,2 Jod, welche mit 12,5 Wasserstoff Jodwasserstoffsäure bildet, vereinigt sich also ebenfalls mit Gewichtsmengen Sauerstoff, die als Multipeln von 100 Theilen Sauerstoff, (welche mit 12,5 Wasserstoff Wasser bilden) nach den Zahlen 4, 5 und 7 auftreten. Die Unterjodsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure entsprechen in ihren chemischen Eigenschaften der Unterchlorsäure, der Chlorsäure und der Ueberchlorsäure; sie zeigen ebenfalls die größte Analogie in Bezug auf ihre Zusammensetzung.

§. 694. Das Chlor bildet mit dem Schwefel zwei Verbindungen, welche in Bezug auf 443,2 Gewichtstheile Chlor, die mit 12,5 Theilen Wasserstoff Chlorwasserstoffsäure bilden, folgende Zusammensetzung zeigen:

Chlor	443,2	443,2
Schwefel	200,0	400,0
	643,2	843,2.

Wir sehen also hier ebenfalls, daß 443,2 Gewichtstheile Chlor, die mit 12,5 Gewichtstheilen Wasserstoff Chlorwasserstoffsäure bilden, mit 200 Theilen Schwefel — einer Menge, welche mit 12,5 Wasserstoff sich zu Schwefel-

wasserstoff vereinigt — oder mit der doppelten Menge dieses Metalloids zusammentreten.

§. **695.** Es mögen vor der Hand diese Beispiele hinreichen, welche wir aus den Verbindungen gewählt haben, die durch die Vereinigung der sieben Metalloide unter sich gebildet werden, denn es ergibt sich aus denselben jene merkwürdige, durch die Analyse direct bestätigte Thatsache, daß die Gewichtsmenge eines Metalloids, welche sich mit ein und demselben Gewicht 12,5 Wasserstoff verbindet, sich ebenfalls mit 100 Theilen Sauerstoff vereinigt, einer Gewichtsmenge, welche mit demselben Gewichte 12,5 Wasserstoff Wasser bildet, und daß diese Gewichtsmenge des Metalloids sich mit Multipeln derselben Sauerstoffmenge in äußerst einfachen Verhältnissen $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, 5 und 7 vereinigt, um damit alle übrigen Sauerstoffverbindungen zu bilden. Die beiden Verbindungen, welche das Chlor mit dem Schwefel bildet (§. 694), zeigen ein ähnliches Verhältniß.

Die Gewichtsmengen 12,5 Wasserstoff, 100 Wasserstoff, 200 Schwefel, 491 Selen, 443,2 Chlor, 987,3 Brom, 1578,2 Jod besitzen also gegenseitig sehr merkwürdige Eigenschaften: sie haben bei der Bildung analoger binärer Verbindungen einen gleichen Werth, äquivaliren sich. Man hat deshalb diese äquivalenten Gewichtsmengen mit dem Ausdruck Proportionalzahlen oder chemische Aequivalente bezeichnet.

§. **696.** Die sieben einfachen Körper, welche wir bisher betrachtet haben, sind nicht die einzigen, welche diese Eigenschaft besitzen; sie kehrt vielmehr bei allen bekannten einfachen Körpern wieder. Sei es uns gestattet, diese Thatsache noch bei einigen anderen Elementen nachzuweisen, um keinen Zweifel über die Allgemeinheit des ausgesprochenen Gesetzes übrig zu lassen.

Wir haben bereits oben erwähnt (§. 686), daß 175 Gewichtstheile Stickstoff bilden:

Stickoxydul mit	100	Gewichtstheilen Sauerstoff
Stickoxyd mit	200	„ „
Salpetrige Säure mit	300	„ „

Untersalpetersäure mit 400 Gewichtstheilen Sauerstoff

Salpetersäure mit . . . 500 " "

Man kennt nur eine einzige Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak; seine Zusammensetzung, in Bezug auf 175 Theile Stickstoff, ist:

Stickstoff	175	
Wasserstoff.	37,5	$= 3 \times 12,5$
	212,5	

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Chlor und dem Jod; diese Verbindungen enthalten in Bezug auf 175 Theile Stickstoff:

Stickstoff	175,0	
Chlor.	1329,6	$= 3 \times 443,2$
	1504,6	
Stickstoff	175,0	
Jod	4734,6	$= 3 \times 1575,2$
	4909,6	

Die Gewichtsmenge 175 Stickstoff, welche Stickoxydul mit 100 Theilen Sauerstoff, d. h. mit einem Aequivalent Sauerstoff bildet, verbindet sich zur Bildung der andern Oxydationsstufen dieses Körpers mit den Multipeln von 100 Gewichtstheilen Sauerstoff nach den Zahlen 2, 3, 4 und 5; dieselbe Gewichtsmenge 175 Stickstoff bildet aber Ammoniak mit 3 Aequivalent Wasserstoff, Chlorstickstoff mit 3 Aequivalent Chlor, Jodstickstoff mit 3 Aequivalent Jod. Wir nennen sie daher das Aequivalent des Stickstoffs, denn sie besitzt alle die Eigenthümlichkeiten, welche uns soeben zur Definition des Aequivalents der sieben einfachen Körper gedient haben, welche zuerst als Beispiel angeführt wurden.

§. **697.** Wir haben (§. 662) u. f.) drei bestimmte Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff beschrieben; berechnet man ihre Zusammensetzungen auf 400 Theile Phosphor, so hat man folgendes:

Unterphosphorige Säure . . .	Phosphor .	400,0
	Sauerstoff .	100,0
		500,0

Phosphorige Säure	Phosphor . .	400,0
	Sauerstoff . .	300,0
		700,0
Phosphorsäure	Phosphor . .	400,0
	Sauerstoff . .	500,0
		900,0

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff sind in Bezug auf 400 Gewichtstheile Phosphor folgendermaßen zusammengesetzt:

Fester Phosphorwasserstoff . .	Phosphor	400,00 od.	800,0 = 2 × 400
	Wasserstoff	6,25	12,5
		406,25	812,5
Flüssiger Phosphorwasserstoff.	Phosphor	400,0	
	Wasserstoff	25,0 = 2 × 12,5	
		425,0	
Gasförm. Phosphorwasserstoff	Phosphor	400,0	
	Wasserstoff	37,5 = 3 × 12,5	
		437,5	

Der Phosphor bildet zwei Verbindungen mit dem Chlor, deren Zusammensetzung in Bezug auf 400 Theile Phosphor folgende ist:

Phosphor.	400,0
Chlor	1329,6 = 3 × 443,2
	1729,6
Phosphor.	400,0
Chlor	2216,0 = 5 × 443,2
	2616,0

Jod und Brom bilden mit dem Phosphor analoge Verbindungen.

Wir sehen, daß 400 Theile Phosphor, wenn derselbe mit anderen Metalloiden in Verbindung auftritt, von letzteren Gewichtsmengen enthält, welche durch ihre Aequivalente oder durch Multipeln derselben repräsentirt werden. Diese Gewichtsmenge Phosphor entspricht also denselben Bedingungen, welchen die Aequivalente der einfachen Körper

entsprechen, die wir so eben festgestellt haben, und wir können sie mit demselben Rechte als das Aequivalent des Phosphors ansehen.

§. **698.** Als letztes Beispiel aus der Zahl der Metalloide wollen wir den Kohlenstoff wählen. Dieser Körper bildet mit dem Sauerstoff zwei gasförmige Verbindungen, welche den folgenden Proportionen entsprechen:

Kohlenstoff.	Kohlenstoff .	75,0
	Sauerstoff .	100,0
		175,0
Kohlensäure	Kohlenstoff .	75,0
	Sauerstoff .	200,0
		275,0

Der Kohlenstoff bildet mit dem Schwefel eine einzige Verbindung, Kohlensulphid, welche folgende Gewichtsverhältnisse zeigt:

Kohlenstoff	75,0	
Schwefel	400,0	$= 2 \times 200$.
	475,0	

Mit dem Stickstoff bildet er das Cyan, dessen Zusammensetzung durch folgende Zahlen repräsentirt wird:

Kohlenstoff.	150,0	$= 2 \times 75$
Stickstoff	175,0	
	225,0	

Der Kohlen- und Wasserstoff bilden ein große Zahl von Verbindungen, von welchen wir nur zwei betrachtet haben, den Einfach- und den Doppelt-Kohlenwasserstoff:

Einfach-Kohlenwasserstoff . .	Kohlenstoff	75,0	
	Wasserstoff	25,0	$= 2 \times 12,5$
		100,0	
Doppelt-Kohlenwasserstoff . .	Kohlenstoff	75,0	
	Wasserstoff	12,5	
		87,5	

Man kennt drei Verbindungen des Koblenstoffs mit dem Chlor; ihre Zusammensetzung kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:

Kohlenstoff	75,0	
Chlor	443,2	
	518,2	
Kohlenstoff	75,0	
Chlor	664,8	$= 3/2 + 443,2$
	739,8	
Kohlenstoff	75,0	
Chlor	886,4	$= 2 + 443,2$
	961,4	

Die Gewichtsmenge 75,0 Kohlenstoff besitzt demnach die Eigenschaften, nach welchen wir die Aequivalente der andern Metalloide bestimmt haben; der Kohlenstoff verbindet sich nach denselben mit Gewichtsmengen dieser Metalloide, welche durch ihre chemischen Aequivalente oder durch Multipeln dieser Aequivalente nach den äußerst einfachen Zahlenverhältnissen $1/2$, 1, $3/2$, 2 ausgedrückt werden. Wir nehmen daher die Zahl 75,0 für die Aequivalentzahl des Kohlenstoffs.

§. **699.** Wenn wir die zahlreichen Verbindungen, welche die Metalle mit den Metalloiden bilden, ins Auge fassen, so werden wir zu ganz ähnlichen Schlüssen geführt.

Es bildet z. B. das Kalium mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, deren Zusammensetzung folgender Weise ausgedrückt werden kann:

Kaliumoxyd	Kalium	490,0
	Sauerstoff	100,0
		590,0
Kaliumhyperoxyd	Kalium	490,0
	Sauerstoff	300,0
		790,0

Das Kali bildet mit dem Schwefel fünf bestimmte Verbindungen:

Einfach-Schwefelkalium	Kalium	490,0
	Schwefel	200,0
		690,0

Zweifach-Schwefelkalium .	Kalium . .	490,0
	Schwefel .	400,0
		890,0
Dreifach-Schwefelkalium .	Kalium . .	490,0
	Schwefel .	600,0
		1090,0
Vierfach-Schwefelkalium .	Kalium . .	490,0
	Schwefel .	800,0
		1290,0
Fünffach-Schwefelkalium .	Kalium . .	490,0
	Schwefel .	1000,0
		1490,0

Man kennt nur eine einzige Verbindung des Kaliums mit dem Chlor, Brom, Jod, nämlich:

Chlorkalium	Kalium . .	490,0
	Chlor. . .	443,2
		933,2
Bromkalium	Kalium. .	490,0
	Brom. . .	978,3
		1468,3
Jodkalium	Kalium . .	490,0
	Jod . . .	1578,2
		2068,2

Es gibt also, ebenso wie für die Metalloide, für das Kalium eine Gewichtsmenge von der Art, daß sie in den Verbindungen, welche das Kalium mit den Metalloiden eingeht, mit den durch ihre chemischen Aequivalente ausgedrückten Gewichtsmengen sich vereinigt, oder mit Multipeln dieser Aequivalente nach den Zahlen 2, 3, 4, 5. Diese Gewichtsmenge 490 drückt das Aequivalent des Kaliums aus.

§. 700. Wir haben oben (§. 686) gesagt, daß das Mangan mit dem Sauerstoff fünf Verbindungen bilde, welche so beschaffen sind, daß wenn man dieselben auf ein und dasselbe Gewicht 344,7 Mengen berechnet, die Sauerstoffmengen in ihnen sich verhalten wie $100 : \frac{3}{2} \times 100 : 2 \times 100 : 3 \times 100 :$ und $\frac{7}{2} \times 100$.

Man kennt nur eine einzige Verbindung des Mangans mit dem Schwefel, dem Chlor, dem Jod und dem Brom, nämlich:

Mangansulphür	Mangan .	344,7
	Schwefel .	200,0
		544,7
Manganchlorür	Mangan .	344,7
	Chlor . .	443,2
		787,9
Manganbromür	Mangan .	344,7
	Brom . .	978,3
		1323,0
Manganjodür	Mangan .	344,7
	Jod . . .	1578,2
		1922,9

Die Zahl 344,7 muß also für das Aequivalent des Mangans angesehen werden.

§. **701.** Wir könnten auf diese Art alle einfachen Körper die Revue passiren lassen und wir würden finden, daß dieselben sich alle auf dieselbe Weise bei ihrer gegenseitigen Vereinigung verhalten; so daß man als ein allgemeines auf der Erfahrung beruhendes Gesetz annehmen kann, es sei für jeden einfachen Körper eine Gewichtsmenge von der Art vorhanden, daß die Verbindungen der einfachen Körper unter einander immer Multipeln dieser individuellen Gewichtsmengen nach äußerst einfachen Zahlen wie 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, 4, 5 ... stattfinden. Diese individuellen Gewichtsmengen bezeichnet der Chemiker mit dem Ausdrucke Proportionalzahl oder chemische Aequivalente. Die folgende Tafel enthält die Aequivalente aller bis jetzt bekannten einfachen Körper:

Tabelle der chemischen Aequivalente

		wenn Sauerstoff = 100	wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.
Sauerstoff	O . .	100,0	8,00
Wasserstoff	H . .	12,5	1,00
Stickstoff	N . .	175,0	14,00

43*

		wenn Sauerstoff = 100	wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.
Chlor	Cl	200,0	16,00
Brom	Br	491,0	39,28
Jod	J	806,5	64,52
Fluor	F	443,2	35,45
Schwefel	S	978,3	78,26
Selen	Se	1578,2	125,33
Tellur	Te	239,8	19,18
Phosphor	P	400,0	32,00
Arsenik	As	937,5	75,00
Kohlenstoff	C	136,2	10,88
Bor	B	266,7	21,35
Kiesel	Si	75,0	6,00
Kalium	K	490,0	39,20
Natrium	Na	287,2	22,98
Lithium	Li	80,4	6,43
Baryum	Ba	858,4	68,67
Strontium	Sr	548,0	43,84
Calcium	Ca	250,0	20,00
Magnesium	Mg	151,3	12,10
Glycium	Gl	87,1	6,97
Aluminium	Al	171,0	13,68
Zirkonium	Zr	420,0	33,60
Thorium	Th	743,9	59,51
Yttrium	Yt	402,3	32,20
Cerium	Ce	590,8	47,26
Lanthan	La	588,0	47,04
Didym	Di	620,0	49,60
Erbium	E	"	"
Terbium	Tr	"	"
Mangan	Mn	344,7	25,57
Chrom	Cr	328,0	26,24
Wolfram	W	1150,0	92,00
Molybdän	Mo	589,0	47,12
Vanadin	Vd	855,8	68,46

		wenn Sauerstoff = 100	wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.
Eisen	Fe	350,0	28,00
Kobalt	Co	369,0	29,52
Nickel	Ni	369,7	29,57
Zink	Zn	406,6	32,53
Cadmium	Cd	696,8	55,74
Kupfer	Cu	395,6	31,65
Blei	Pb	1294,5	103,56
Wismuth	Bi	1330,0	106,40
Quecksilber	Hg	1250,0	100,00
Zinn	Sn	735,3	58,82
Titan	Ti	314,7	25,17
Antimon	Sb	806,5	64,52
Pelopium	Pp		
Uran	U	750,0	60,00
Silber	Ag	1350,0	108,00
Gold	Au	1227,8	98,22
Platin	Pt	1232,0	98,56
Palladium	Pd	665,2	53,22
Rhodium	Rh	652,1	52,17
Iridium	Ir	1233,2	98,66
Ruthenium	Ru	646,0	51,68
Osmium	Os	1244,2	99,53

§. **702.** Der Begriff der chemischen Aequivalente gibt ein sehr einfaches Mittel an die Hand, zusammengesetzte Körper durch Symbole auszudrücken, welche sofort ihre Zusammensetzung kund geben und letztere leicht in Zahlen ausdrücken lassen, wenn man den numerischen Werth der Aequivalente der einfachen Körper kennt.

Bezeichnen wir nämlich das Aequivalent des Sauerstoffs durch O, das des Wasserstoffs durch H, das des Stickstoffs durch N, des Schwefels durch S, des Selens durch Se, des Chlors durch Cl, des Broms durch Br, des Jods durch J, des Phosphors durch P, des Kohlenstoffs durch C, des Kaliums durch K, des Mangans durch Mn u. s. w., so können wir die Zusammensetzung dieser Körper mit dem Wasserstoff durch HO, HO^2, HS, HS^2, HSe, NH^3, H, Cl,

HBr, HJ, P^2H, PhH, PH^3, CH, CH^2 bezeichnen. Die Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff werden demnach durch SO, SO^2, $SO^{5/2}$, SO^3 ausgedrückt; allein man schreibt sie gewöhnlich S^2O^2, SO^2, S^2O^5 und SO^3 und dies mit Recht, wie wir bald sehen werden. Die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff schreibt man NO, NO^2, NO^3, NO^4 und NO^5. Die Verbindungen des Chlors mit dem Phosphor erhalten folgende Formeln: PCl^3 und PCl^5 etc. etc.

Es sind dies eben jene Symbole, sogenannte chemische Formeln, deren wir uns im vorliegenden Buche allgemein bedient haben.

§. **703.** Die Theorie der chemischen Aequivalente, welche wir für die binären Verbindungen der einfachen Körper entwickelt haben, finden in gleicher Weise auf die zahlreichen Verbindungen Anwendung, zu welchen sich die binären Körper unter einander vereinigen. Um dies ersichtlich zu machen, wollen wir diejenigen Verbindungen betrachten, welche durch Basen und Säuren gebildet werden, d. h. die Salze.

Wir wollen zunächst zeigen, daß diejenige Zahl, welche die Summe der Aequivalente der einfachen, die Verbindung constituirenden Körper repräsentirt, in den Verbindungen dieser Körper ganz dieselbe Rolle spielt, wie die Aequivalente der einfachen Körper in den binären Verbindungen und daß man sie mit demselben Rechte als das Aequivalent des zusammengesetzten Körpers ansehen kann.

Die chemische Formel der Schwefelsäure ist SO^3; die Zahl, welche die Summe der die Schwefelsäure constituirenden Aequivalente anzeigt, ist 500, denn man hat:

1 Aequiv.	Schwefel	200,0
1 „	Sauerstoff	300,0
		500,0

Für die Salpetersäure, welche nach der Formel NO^5 zusammengesetzt ist, ist die Summe der Aequivalente 675. Die Summe der Aequivalente, welche constituiren:

das Kali KO	ist	590,0
das Natron NaO	„	387,2
den Baryt BaO	„	958,0
den Kalk CaO	„	350,0
das Eisenoxydul FeO	„	450,0
das Manganoxydul MnO	„	444,7
das Bleioxyd PbO	„	1394,5

Die chemische Analyse zeigt, daß das Gewicht 500 Schwefelsäure sich zur Bildung von neutralen schwefelsauren Salzen mit dem Gewicht 590 Kali, 387 Natron, 958 Baryt, 350 Kalk, 450 Eisenoxyd, 444 Manganoxydul, 1394 Bleioxyd vereinigt; mit einem Worte: mit Gewichtsmengen von den Metalloxyden, welche die Summe der Aequivalente der einfachen, sie constituirenden Körper ausdrückt. Diese Gewichtsmengen haben also, in Bezug auf die Verbindung der sie ausdrückenden Elemente mit Schwefelsäure zur Bildung neutraler schwefelsaurer Salze, gleichen Werth. Jede dieser Gewichtsmengen Base enthält 1 Aequiv. oder 100 Th. Sauerstoff; die Gewichtsmenge 500 Schwefelsäure enthält 300 oder 3 Aequiv. Sauerstoff. Daraus geht hervor, daß in allen neutralen schwefelsauren Salzen die Sauerstoffmenge der Säure das Dreifache der Sauerstoffmenge der Base ist. Diese Thatsache, welche bei energischen, löslichen Basen leicht nachzuweisen ist, dehnt sich auch auf die schwachen und unlöslichen Basen aus, welche die starken Säuren in Bezug auf ihre Einwirkung auf die Reactionsfarben nicht vollständig sättigen und hat uns (§. 289 u. s. w.) zur Definition der neutralen Salze der letzteren Basen gedient.

Ebenso findet man, wenn man die Gewichtsmenge Salpetersäure ermittelt, welche mit den erwähnten Basen neutrale Salpetersäure bildet, daß diese Gewichtsmenge durch die Zahl 675 repräsentirt wird und diese ist die Summe der Aequivalente der die Salpetersäure constituirenden Körper. Diese Gewichtsmengen Base haben also in Bezug auf 675 Gewichtstheile Salpetersäure ebenfalls einen gleichen Werth, wie sie in Bezug auf 500 Schwefelsäure denselben besitzen. Es ist demnach ersichtlich, daß in

allen neutralen salpetersauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Base ist.

Wir würden in Bezug auf alle Säuren und alle Basen zu ähnlichen Resultaten gelangen und können mit vollem Rechte folgendes Gesetz aufstellen: Berechnet man die Summe der Aequivalente der einfachen Körper, welche die Säuren und die Basen constituiren, so erhält man Zahlen, welche die Gewichtsverhältnisse angeben, nach denen diese Säuren und Basen sich zur Bildung neutraler Salze vereinigen. Hieraus geht hervor, daß die chemischen Formeln, durch welche die Säuren und Basen ausgedrückt werden, zugleich ihre Aequivalente andeuten.

Man schließt hieraus außerdem noch, daß in allen neutralen Salzen ein und derselben Säure ein constantes Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base stattfindet.

§. **704.** Aus den Verhältnissen, welche wir so eben entwickelt haben, geht hervor, daß man a priori das Aequivalent einer Säure bestimmt, indem man diejenige Gewichtsmenge dieser Säure sucht, welche nöthig ist, um mit 1 Aequiv. Base, dessen numerischen Werth man kennt, ein neutrales Salz zu bilden. Diese Gewichtsmenge ist geradezu das Aequivalent der Säure, vorausgesetzt, daß diese Säure eine einbasische ist, welcher alleinige Fall der Gegenstand der Betrachtung in einem elementaren Werke über Chemie sein kann. Wenn wir diesen Bestimmungsmodus auf die unterschweflige und auf die Unterschwefelsäure anwenden, welche wir anfangs durch die Formeln SO und $SO^{5}/_{2}$ ausgedrückt haben, so müssen wir ihre Formeln S^2O^2 und S^2O^5 schreiben, denn diese sind die numerischen Summen, welche die Gewichtsmengen dieser Säuren ausdrücken, die sich mit 1 Aequiv. Kali, 1 Aequiv. Natron u. s. w. vereinigen.

§. **705.** Taucht man einen Kupferstreifen in eine vollkommen neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd $AgO.NO^5$, so schlägt sich das Silber vollständig aus derselben nieder, während sich eine entsprechende Menge Kupfer auflöst und salpetersaures Kupfer-

oxyd $CuO.NO^5$ bildet; bestimmt man die Gewichtsmengen des niedergeschlagenen Silbers und des aufgelösten Kupfers, so findet man, daß sich dieselben wie die Zahlen 1350 und 395,6 verhalten, welche sich mit 100 Th. Sauerstoff verbinden, um Silberoxyd AgO und Kupferoxyd CuO zu bilden.

Wenn man in die so erhaltene Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd Cadmium bringt, so scheidet sich das Kupfer in metallischem Zustande aus, während sich eine gewisse Menge Cadmium als salpetersaures Cadmiumoxyd $CdO.NO^5$ auflöst. Die Erfahrung zeigt, daß die Gewichtsmenge des niedergeschlagenen Kupfers und des aufgelösten Cadmiums sich unter einander wie die Zahlen 395,6 und 696,8 verhalten, welche die Gewichtsmenge Kupfer und Cadmium ausdrücken, mit denen sich 100 Th. Sauerstoff zu Kupferoxyd CuO und zu Cadmiumoxyd CdO vereinigen. Wenn man endlich in die Auflösung des salpetersauren Cadmiumoxyds eine Zinklamelle bringt, so löst sich unter Ausscheidung des Cadmiums 1 Th. des Zinks auf. Die Gewichtsmengen des niedergeschlagenen Cadmiums und des aufgelösten Zinks verhalten sich unter einander wie die Zahlen 696,8 und 406,6, welche sich mit 100 Th. Sauerstoff zur Bildung von Cadmiumoxyd CdO und Zinkoxyd ZnO vereinigen.

Man hat also mit vollem Rechte als die Aequivalente des Silbers, Kupfers, Cadmiums und Zinks die Zahlen 1350, 395,6, 696,8 und 406,6 anzusehen; diese Gewichtsmengen haben in der That einen gegenseitigen Werth, denn sie ersetzen sich zu Erzeugung analoger Verbindungen.

§. **706.** Wir haben bereits bemerkt (§. 32), daß die chemischen Formeln der Salze in der Weise geschrieben werden, daß man die Formel der Säure hinter die der Base schreibt und beide durch einen Punkt von einander trennt. So schreibt man z. B. das neutrale schwefelsaure Kali durch $KO.SO^3$; den neutralen salpetersauren Kalk $CaO.NO^5$ u. s. w. Man nimmt als Aequivalent eines Salzes die Zahl, welche die Summe der Aequivalente der dieses Salz constituirenden einfachen Körper ausdrückt; man sieht folglich als Aequivalent des Salzes die chemische Formel desselben an. Der Ver-

such zeigt nämlich, daß in den Verbindungen, welche die Salze unter sich zur Bildung von Doppelsalzen eingehen, die auf angegebene Weise berechneten Summen die Gewichtsmengen angeben, nach welchen sich die einfachen Salze vereinigen. Ein Beispiel wird die Sache vollkommen klar machen.

Wir haben gesehen (§. 487), daß die schwefelsaure Thonerde $Al^2O^3.3SO^3$ mit dem schwefelsauren Kali $KO.SO^3$, dem schwefelsauren Natron $NaO.SO^3$ und dem schwefelsauren Ammoniak $(NH^3HO).SO^3$ Doppelsalze, sogenannte Alaune bildet. Das Aequivalent der schwefelsauren Thonerde wird also nach dem, was wir oben (§. 703) gesagt haben, dadurch erhalten, daß man die Summe der Aequivalente seiner Elementarbestandtheile berechnet; sie ist 2142,0. Ermittelt man durch den Versuch die Gewichtsmengen schwefelsauren Kalis, Natrons und Ammoniaks, welche sich mit dieser Gewichtsmenge 2142 schwefelsaurer Thonerde zur Bildung von Alaunen vereinigen, so erkennt man, daß diese Mengen 1090, 887,2 und 825 sind. Diese Zahlen stimmen aber genau mit denjenigen, welche man erhält, wenn man die Summe der Aequivalente der Elementarbestandtheile des schwefelsauren Kalis, Natrons und Ammoniaks berechnet.

Ebenso bildet das schwefelsaure Kali, Natron und Ammoniak mit dem schwefelsauren Manganoxyd $Mn^2O^3.3SO^3$, schwefelsaurem Eisenoxyd $Fe^2O^3.3SO^3$ und mit dem Chromoxyd $Cr^2O^3.3SO^3$ den Alaunen analoge Doppelsalze. Wenn man die Gewichtsmengen dieser letzteren Salze, welche sich mit 1 Aequiv. schwefelsaurem Kali, Natron und Ammoniak vereinigen, durch den Versuch bestimmt, so findet man, daß diese Mengen durch diejenigen Zahlen repräsentirt werden, welche man erhält, wenn man die Summe der Aequivalente derjenigen Elemente berechnet, welche als Bestandtheil des schwefelsauren Manganoxyds, Eisenoxyds und Chromoxyds auftreten.

§. **707.** Die Chemiker haben dieses Gesetz der chemischen Verbindung, welches wir nach und nach kennen gelernt haben, auf alle zusammengesetzten Körper ausgedehnt, indem sie es als durch den Versuch und ohne Annahme irgend einer Hypothese auf die binären Verbindungen der einfachen Körper und auf die Salze,

welche aus der Vereinigung einer elektronegativen binären Verbindung mit einem elektropositiven binär zusammengesetzten Körper und auf die Verbindungen der Salze unter sich völlig begründet ansehen; sie drücken das Gesetz allgemeiner folgendermaßen aus: das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers besteht aus der Summe der Aequivalente seiner Elementarbestandtheile; diese Summen findet man aus der der chemischen Verbindung angehörigen Formel. Es kann also die chemische Formel als der Repräsentant des Aequivalents der Verbindung angesehen werden.

§. **708.** Die Betrachtungen, welche wir soeben entwickelt haben, sind nicht die einzigen Stützen, auf welchen die Chemiker bei der Feststellung der chemischen Aequivalente der Körper fußen; häufig stützen sie sich auf das Gesetz, welches wir oben (§. 690) entwickelt haben, nach welchem Verbindungen mit analogen chemischen Eigenschaften ähnliche Zusammensetzung zeigen. Man hat außerdem erkannt, daß Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung im Allgemeinen identische Krystallformen besitzen oder wenigstens Formen, welche nur geringe Winkelabweichungen zeigen. Dieses Gesetz ist unter dem Namen Isomorphie bekannt (§. 15).

Die isomorphen Körper können unter entsprechenden Umständen sich in jedem Verhältnisse ersetzen, ohne daß dadurch eine beträchtliche Veränderung in Bezug auf die Krystallformen der Verbindung verursacht wird. So findet man z. B. den kohlensauren Kalk $CaO.CO^2$, Magnesia $MgO.CO^2$, Eisenoxydul $FeO.CO^2$, Manganoxydul $MnO.CO^2$ häufig in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt, welche nur äußerst geringe Winkeldifferenzen zeigen; ebenso begegnet man sehr wenig unter sich verschiedenen Krystallen, welche zu gleicher Zeit kohlensauren Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul in unbestimmt veränderlichen Mengen enthalten. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kupferoxyd gibt Krystalle, welche zugleich beide Salze in unbestimmten Verhältnissen enthalten und dieselben Formen zeigen, in welchen die einfachen schwefelsauren Salze, aus denen sie bestehen, auftreten.

Das Gesetz des Isomorphismus gibt zur Bestimmung der

Formeln von zusammengesetzten Körpern werthvolle Merkmale an die Hand.

§. 709. Wir haben die Aequivalente der einfachen Körper in Zahlen ausgedrückt und diese Zahlen auf das Aequivalent des Sauerstoffs bezogen, welches wir = 100 setzten; allein wir hätten von jedem andern einfachen Körper, vom Wasserstoff, Sauerstoff ꝛc. ausgehen können, wodurch wir allerdings andere Reihen von Zahlen erhalten hätten, welche in ihren absoluten Werthen von denen, welche von uns angenommen worden sind, wesentlich verschieden gewesen wären, unter sich jedoch immer in denselben Verhältnissen gestanden hätten.

Nehmen wir z. B. das Aequivalent 12,5 des Wasserstoffs als die Einheit an, und berechnen wir darnach die numerischen Werthe, welche alsdann die Aequivalente der andern einfachen metalloidischen Körper erhalten, so ist es klar, daß man zur Berechnung des Sauerstoff-Aequivalents nach dieser Annahme folgende Proportion ansetzen muß:

$$12{,}5 : 100 = 1{,}00 : x \text{ oder } x = 8{,}00.$$

Ebenso berechnet man die Aequivalente der andern einfachen Körper. Auf diese Weise hat man die Zahlen der dritten Reihe auf der Aequivalenttafel Seite 533 erhalten. Wenn man diese Reihe näher ins Auge faßt, so sieht man mit Erstaunen eine große Zahl der Aequivalente der einfachen Körper durch ganze Zahlen ausgedrückt, oder mit andern Worten, sie erscheinen als genaue Multipeln des Sauerstoff-Aequivalents, welches das einfachste von ihnen ist. Man hat nämlich:

Wasserstoff	1,00
Sauerstoff	8,00
Stickstoff	14,00
Schwefel	16,00
Phosphor	32,00
Arsenik	75,00
Kohlenstoff	6,00
Calcium	20,00
Eisen	28,00

Uran	. . . .	60,00
Wolfram	. . . . .	92,00
Quecksilber	. . . .	100,00
Silber	. . . . . .	108,00

Dieser Umstand hat mehrere Chemiker zu der Annahme veranlaßt, als seien die Aequivalente der einfachen Körper genau Vielfache (Multipeln) des Wasserstoffäquivalents. Bei gegenwärtigem Stande der Wissenschaft ist es schwer zu unterscheiden, ob dieses Gesetz in seiner ganzen Allgemeinheit richtig sei. In der von uns aufgestellten Tabelle würde eine große Zahl einfacher Körper von diesem Gesetz eine Ausnahme machen, während es andererseits bemerkt zu werden verdient, daß man für den größten Theil derselben den numerischen Werth ihrer Aequivalente nur annähernd kennt und daß zur Entscheidung der Frage neue, viel genauere analytische Bestimmungen als die gegenwärtigen gemacht werden müßten.

Volumverhältniß in gasförmigen Verbindungen.

§. 710. Die Erfahrung zeigt, daß, wenn zwei gasförmige Elementarkörper sich mit einander verbinden, die Volumenverhältnisse derselben sich durch sehr einfache Zahlen ausdrücken lassen und das Volum der daraus entstehenden Verbindung, im gasförmigen Zustande betrachtet, zeigt ebenfalls eine sehr einfache Beziehung zu der Summe der Volumen der in Verbindung getretenen Gase an. Dieses Gesetz ist nicht blos auf gasförmige Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur anwendbar, sondern auch auf die Dämpfe, vorausgesetzt, daß man sie in einer Temperatur untersucht, welche hoch genug ist, daß ihre Gesetze der Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit sich nicht merklich von denjenigen entfernen, denen die permanenten Gase Folge leisten. Wir haben im Verlauf unserer Betrachtungen eine große Zahl dieser Thatsachen kennen gelernt, welche dieses Gesetz bestätigen. Kommen wir auf diesen Gegenstand einen Augenblick zurück, um den Sinn desselben genauer

zu entfalten und die innigen Verhältnisse zu zeigen, welche zwischen den Volumen der Gase und ihren Aequivalenten stattfinden.

§. 711. Es vereinigen sich zwei Volumen Wasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoff zur Bildung von 2 Vol. Wasserdämpfen. Da wir angenommen haben, daß das Wasser aus 1 Aequiv. Wasserstoff und 1 Aequiv. Sauerstoff besteht, so ist es klar, daß man sagen kann, 1 Aequiv. Sauerstoff werde durch 1 Volum Sauerstoffgas, und 1 Aequiv. Wasserstoff werde durch 2 Volumen Wasserstoffgas repräsentirt. Das Aequivalent des Wasserdampfes aber wird, wie leicht einzusehen ist, durch 2 Volumen repräsentirt, denn diese 2 Volumen entsprechen dem Aequivalent der Verbindung dem Gewichte nach, wie wir (§. 703) es entwickelt haben.

Im Wasserstoffsuperoxyd findet man 2 Volumen Wasserdampf und 1 Volum Sauerstoff oder 2 Volumen Wasserstoffgas und 2 Volumen Sauerstoffgas. Das Wasserstoffsuperoxyd hat man noch nicht in gasförmigem Zustande beobachten können, weshalb man nicht zu sagen vermag, welchem Gasvolum sein Aequivalent entspricht.

§. 712. Die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff treten in folgenden Verhältnissen auf:

2 Vol. Stickst.	verbinden sich	mit	1	Vol. Sauerst.	u. geben	2	Vol.	Stickoxydul.
2 "	"	"	2 "	"	"	4	"	Stickoxyd.
2 "	"	"	3 "	"	"	.		unbekannte salpetrige Säure, weil diese Säure noch nicht hat gasförmig beobachtet werden können.
2 "	"	"	4 "	"	"	4	"	Untersalpetersäure.
2 "	"	"	5 "	"	"	.		Salpetersäure.

Vergleichen wir diese Zusammensetzung in Gasvolumen mit der in Gewichtsäquivalenten (§. 697), so sehen wir, daß das Aequivalent des Stickstoffs 2 Volumen seines Gases entspricht, daß ferner das Aequivalent des Stickoxyduls durch 2 Volumen repräsentirt wird und endlich das Aequivalent des Stickoxyds und der Untersalpetersäure durch 4 Vol. repräsentirt wird.

2 Vol. Stickstoff vereinigen sich mit 6 Vol. Wasserstoff u. geben 4 Vol. Ammoniakgas.

Das Aequivalent des Ammoniakgases wird also durch 4 Volumen repräsentirt.

§. 713. In den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Chlor, Brom und Jod:

2 Vol.	Wasserstoff	verbinden	sich	mit	2 Vol.	Chlor	u. bilden	4 Vol.	Chlorwasserstoffsäure.
2 „	„	„	„	„	2 „	Bromgas	„	4 „	Bromwasserstoffsäure.
2 „	„	„	„	„	2 „	Jodgas	„		Jodwasserstoffsäure.

Vergleicht man diese Zusammensetzungsart mit der nach Gewichtsäquivalenten, so sieht man, daß das Aequivalent des Wasserstoffs durch 2 Volumen, die Aequivalente des Chlor-, Jod- und Bromgases ebenfalls durch 2 Volumen ausgedrückt werden, und daß die der Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure 4 Volumen entsprechen.

§. **714.** Die Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff zeigen folgende Verhältnisse:

2 Vol.	Chlor	verbinden	sich	mit	1 Vol.	Sauerstoff	u. bilden	2 Vol.	unterchlorige Säure.
2 „	„	„	„	„	3 „	„	„	3 „	chlorige Säure.
2 „	„	„	„	„	4 „	„	„	4 „	Unterchlorsäure.
2 „	„	„	„	„	5 „	„	„		Chlorsäure.
2 „	„	„	„	„	7 „	„	„		Ueberchlorsäure.

Das Aequivalent des unterchlorigsauren Gases wird also durch 2 Volumen repräsentirt, das Aequivalent der chlorigen Säure durch 3 Volumen und das der Unterchlorsäure durch 4 Volumen. Man kennt die Volumen der Gase, welche einem Aequivalent Chlorsäure und Ueberchlorsäure entsprechen, nicht, weil man diese beiden Körper noch nicht in gasförmigem Zustande hat erhalten können.

§. **715.** Vergleicht man die Volumen der zusammengesetzten Gase mit ihren Bestandtheilen in gasförmigem Zustande, so gelangt man zu folgenden Gesetzen:

1) Wenn zwei einfache Gase sich in gleichen Volumen verbinden, so ist das Volum der Verbindung = der Summe der Volumen der gasförmigen Bestandtheile. Beispiele hiervon sind: Stickoxyd, so wie die Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure.

2) Wenn die gasförmigen Bestandtheile sich im Verhältniß wie 2 : 1 verbinden, so ist das Volum der gasförmigen Verbindung $^2/_3$ der Summe der Volumen der gasförmigen Elemente, oder mit andern Worten: 3 Volumen gasförmiger Bestandtheile verdichten sich auf 2 Volumen gasförmigen Productes. Beispiele hiervon sind: Wasserdampf, Stickoxydul, Untersalpetersäure, unterchlorige Säure und Unterchlorsäure.

Man ist noch weiter gegangen und hat als Folgerung aus den beiden vorigen Gesetzen Folgendes angenommen:

3) Wenn 1 Volum einer binären Gasverbindung $\frac{1}{2}$ Volum eines einfachen Gases enthält, so muß das Volum des andern Gases $\frac{1}{2}$ oder 1 sein.

Man hat sich selbst auf dieses Gesetz gestützt, um das Gasvolum eines einfachen nicht verdampfbaren Körpers zu bestimmen, wenn das Gasvolum der Verbindung oder des andern Elementarbestandtheils bekannt ist. Auf diese Weise hat man die Dichtigkeit des gasförmigen Kohlenstoffs aus der Dichtigkeit der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases bestimmt.

§. 716. Allein diese Gesetze sind nur auf eine geringe Zahl von Thatsachen gegründet und es ist klar, daß man auf dieselben Verzicht leisten muß, wenn man Verbindungen kennen lernen wird, welche hiervon eine Ausnahme machen. Man kennt übrigens bereits schon gegenwärtig eine große Zahl solcher Anomalien.

Der Schwefel bildet z. B. mit dem Sauerstoff und mit dem Wasserstoff zwei gasförmige Verbindungen, die schweflige Säure und den Schwefelwasserstoff; 1 Volum schweflige Säure enthält 2 Volumen Sauerstoff; nach dem ausgesprochenen Gesetze müßte es $\frac{1}{2}$ Volum Schwefeldampf enthalten, während es nach der gefundenen Dichtigkeit des Schwefeldampfes nur $\frac{1}{6}$ Volum davon enthält. 1 Volum Schwefelwasserstoff enthält 1 Volum Wasserstoff; es sollte $\frac{1}{2}$ Volum Schwefeldampf enthalten, während es nach der Erfahrung nur $\frac{1}{6}$ davon enthält. In diesen beiden Fällen läßt uns das Gesetz im Stiche, wenigstens kann man nicht zeigen, daß unter den Umständen, unter welchen man die Dichtigkeit des Schwefeldampfes bestimmt hat, dieser Dampf nicht den Gesetzen der Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit permanenter Gase gehorcht und daß die Dichtigkeit, welche dem wirklich gasförmigen Zustande entspricht, nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen ist, welche der Schwefeldampf unter den Umständen zeigt, unter welchen man sie bestimmt hat. 2 Volumen Quecksilberchlorür oder Calomel Hg^2Cl enthalten 2 Volumen Quecksilberdampf und 1 Volum Chlor; dieser Verdichtungsgrad entspricht dem zweiten Gesetze. Allein 1 Volum Quecksilberchlorid oder Sublimat $HgCl$

enthält 1 Volum Quecksilberdampf und 1 Volum Chlor; was im Widerspruch mit dem ersten Gesetze steht.

Man begegnet noch complicirteren Verdichtungsarten: es enthält z. B. ein Volum Phosphorwasserstoffgas oder Arsenikwasserstoffgas $1\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff und $\frac{1}{4}$ Volum Phosphor- oder Arsenikdampf. 7 Volumen der gasförmigen Bestandtheile haben sich also im Product auf 4 Volumen verdichtet. Das Phosphor- und Arsenikchlorür verdichtet sich nach demselben Condensationsmodus.

§. **717.** Von den verschiedenen Gesetzen, welche die Chemiker für die Constitution der binären gasförmigen Verbindungen erkannt zu haben glaubten, hat sich also ein einziges, welches wir (§. 710) oben ausgesprochen haben, durch die Erfahrung vollkommen bestätigt. Dieses Gesetz findet übrigens nicht blos bei den Verbindungen der einfachen Gase unter sich, sondern auch bei denjenigen statt, welche zusammengesetzte Gase sowohl mit einfachen als auch andern zusammengesetzten Gasen eingehen, so daß es allgemein ausgedrückt folgendermaßen lautet: Wenn zwei Gase sich miteinander verbinden, so stehen ihre Volumen zu einander in einem äußerst einfachen Zahlenverhältnisse und das Volum der resultirenden Verbindung steht ebenfalls, im gasförmigen Zustande betrachtet, in einem einfachen Verhältniß zu der Summe der Volumen derjenigen Gase, welche sich miteinander verbunden haben. Die Verbindungen des Ammoniakgases mit gasförmigen Säuren, die des Phosphorwasserstoffs mit dem Gase der Jodwasserstoffsäure, die des Chlors mit dem schwefligen Gase und mit dem Kohlenoxydgase .... sind Beispiele, welche man für die Genauigkeit dieses Gesetzes bei Verbindungen zusammengesetzter Gase anführen kann.

Gesetz der spezifischen Wärme der Körper.

§. **718.** Gleiche Gewichte verschiedener Körper nehmen sehr ungleiche Wärmemengen auf, um ihre Temperaturen auf eine gleiche

Zahl von Graden zu erhöhen. Man überzeugt sich hiervon, wenn man die Temperaturerhöhung vergleicht, welche auf ein und derselben Menge Wasser gleiche Gewichtsmengen dieser Körper hervorrufen, wenn sie sich auf gleiche Wärmegrade abkühlen. Man bezeichnet mit dem Ausdruck Wärmecapacität oder spezifische Wärme eines Körpers die relative Wärmemenge, welche 1 Kilogramm des Körpers aufnimmt, um seine Temperatur von 0° bis 100° zu erhöhen, und um sich in Zahlen auszudrücken, hat man als Einheit diejenige Wärme angenommen, deren 1 Kilogramm Wasser unter erwähnten Umständen bedarf.

Wenn man die spezifische Wärme der einfachen starren Körper mit ihren chemischen Aequivalenten vergleicht, welche auf die vorher erörterte Weise bestimmt worden sind, so sieht man, daß im Allgemeinen die spezifischen Wärmemengen im umgekehrten Verhältniß zu den chemischen Aequivalenten stehen. Man begegnet nur einer sehr geringen Anzahl von Ausnahmen hiervon und auch diese lassen sich unter das allgemeine Gesetz bringen, wenn man die von uns angegebenen Aequivalentzahlen durch 2 dividirt. Aehnliche Gesetze zeigen sich bei den einfachen gasförmigen Verbindungen, wenn man sie mit einander vergleicht.

§. **719.** Nehmen wir an, daß das Gesetz der spezifischen Wärme vollkommen richtig sei, und setzen wir zugleich voraus, daß die Aequivalente, welche man daraus an die Stelle derjenigen ableitet, zu welchen man durch bloße chemische Betrachtungen geführt wird, die richtigen seien, so ergeben sich nur für die Aequivalente des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Jods, Phosphors, Arsenikẞ, Kaliums, Natriums und Silbers merkliche Unterschiede. Die Aequivalente dieser Körper, welche man durch ihre spezifische Wärme erhält, sind gerade halb so groß als diejenigen, welche wir in Folge chemischer Betrachtungen angenommen haben. Wenn wir diese Aequivalente annehmen, so müssen wir die Formeln der Verbindungen dieser Körper entsprechend verändern; so würden z. B. die Verbindungen, welche wir KO, NaO, AgO, KCl, NaCl, AgCl... schreiben, folgendermaßen K^2O, Na^2O, Ag^2O, K^2Cl^2, Na^2Cl^2,

Ag^2Cl... geschrieben werden müssen. Wir wollen uns bemühen, zu zeigen, daß letztere Formeln in der That angenommen werden müssen, wenn man nicht blos den Gesetzen der Verbindungen, wie wir sie oben (§. 687 u. f.) entwickelt hatten, sondern auch dem Gesetz des Isomorphismus (§. 708) die entsprechende Würdigung angedeihen lassen will.

Wir kennen zwei Metalle, das Kupfer und Quecksilber, welche beide basische Oxyde bilden, deren Formeln:

$$Cu^2O,\ CuO,\ Hg^2O,\ HgO$$

durch die Constitution der neutralen Salze sich bewähren, welche sie mit starken Säuren bilden. Vergleichen wir jetzt die Salze, welche die Oxyde bilden, oder die binären Verbindungen, welche ihnen entsprechen, mit den analogen Salzen oder mit den entsprechenden binären Verbindungen, welche von Kalium, Natrium und dem Silber gebildet werden.

Man findet in der Natur Schwefelkupfer Cu^2S und Schwefelsilber im krystallisirten Zustande; diese beiden Mineralien besitzen genau dieselbe Krystallform. Man begegnet außerdem auch Mineralien, welche genau dieselbe Krystallform besitzen und zugleich Schwefelkupfer Cu^2S und Schwefelsilber in einem relativ unbegrenzt veränderlichen Verhältnisse enthalten, so daß man unwillkürlich zu der Annahme geführt wird, beide Körper seien im Stande sich in jedem Verhältnisse zu ersetzen, ohne daß dabei die Krystallform der Verbindung verändert werde. Das Schwefelsilber und das Schwefelkupfer Cu^2S besitzen also alle Charaktere des Isomorphismus (§. 708). Man kann daraus mit vollkommenem Rechte schließen, daß das Schwefelsilber eine ähnliche Constitution haben müsse wie das Schwefelkupfer Cu^2S und daß die Formel des Schwefelsilbers Ag^2S geschrieben werden müsse. Ist aber die Formel des Schwefelsilbers Ag^2S, so muß die des Silberoxyds Ag^2O sein.

Wir wissen aber, daß das schwefelsaure Silberoxyd mit dem

wasserfreien schwefelsauren Natron isomorph ist. Man muß also nach dem Gesetze des Isomorphismus die Formel des schwefelsauren Natrons $Na^2O.SO^3$ schreiben, wenn man das schwefelsaure Silberoxyd durch die Formel $Ag^2O.SO^3$ ausdrückt. Die Verbindungen des Kaliums aber sind isomorph mit denen des Natriums; man kann demnach ihre Formeln nicht auf zweierlei Weise schreiben und die Formel des Kalis muß demgemäß in K^2O verwandelt werden.

§. **720.** Nach dem Gesetz der spezifischen Wärme muß das Aequivalent des Wasserstoffs 6,25 sein, anstatt 12,50, wie wir nach bloßen chemischen Betrachtungen angenommen haben; das Aequivalent des Stickstoffs muß 87,5 sein, anstatt 175,0; das Aequivalent des Chlors 221,6 anstatt 443,2; das des Broms 489,15 anstatt 978,3, endlich das des Jods muß 789,1 sein anstatt 1578,2. Die Aequivalente dieser Körper in gasförmigem Zustande werden dann anstatt durch 2 Volumen nur durch ein Volum repräsentirt. Die Formeln des Wassers und des Wasserstoffsuperoxyds muß man dann H^2O und H^2O^2 schreiben anstatt HO und HO^2; die Formeln der Chlor-, Jod-, Brom- und Schwefelwasserstoffsäure u. s. w. werden dann H^2Cl^2, H^2Br^2, H^2Jo^2, H^2S u. s. w. anstatt HCl, HBr, HJ, HS u. s. w.

§. **721.** Man kann sich leicht überzeugen, daß diese neuen, aus dem Gesetz der spezifischen Wärme und aus dem des Isomorphismus abgeleiteten Proportionalzahlen allen Gesetzen der Verbindungen entsprechen, welche uns zu der Betrachtung der chemischen Aequivalente geführt haben und daß sich nichts gegen die Annahme derselben anstatt der früher gebräuchlichen sträubt. Man sieht nämlich bei einiger Aufmerksamkeit sehr bald, daß die entwickelten Betrachtungen (§. 687 u. f.) nur eine Reihe von Bedingungen begründen, denen die chemischen Aequivalente entsprechen müssen und daß häufig mehrere Zahlen, welche immer sehr einfache Multipeln von einander sind, existiren, die ebenso gut diesen Bedingungen entsprechen. Das Gesetz der spezifischen Wärme so wie das des Isomorphismus leitet die Wahl unter diesen möglichen Zahlen. Blos die so bestimmten Zahlen können nicht im strengsten Sinne, welchen

die Chemiker dem Worte beigelegt haben, Aequivalente genannt werden; wir werden sie thermische Proportionalzahlen nennen.

Atomistische Theorie.

§. 722. Die chemischen Aequivalente drücken die Zahlenverhältnisse aus, nach welchen sich die Körper unter einander verbinden. Die Theorie der Aequivalente wird immer eine gewisse Genauigkeit besitzen, welches auch die Idee sei, der man in Bezug auf die Molecular-Constitution der Körper huldigt, weil jene der unmittelbare Ausdruck der durch den Versuch bestätigten Thatsachen ist. Allein die Chemiker haben viel weiter zu gehen versucht, indem sie sich bemühten, auf die Grundursache dieser Zahlenverhältnisse zu kommen und sie in materielle Form zu kleiden. In Folge hiervon entstand die atomistische Theorie.

Nach dieser Theorie nimmt man an, daß die Molecule oder Atome der einfachen Körper sich nach einfachen Verhältnissen verbinden. So verbindet sich 1 Atom eines einfachen Körpers A mit 1, 2, 3, 4, 5, 7 .. Atom eines andern einfachen Körpers B; oder 2 Atom von A verbinden sich mit 3, 5, 7 .. Atom B. Man erklärt auf diese Weise das Gesetz der Multipeln-Proportionen. In den Verbindungen, welche man durch Vereinigung eines Atoms von A mit einem Atom von B entstanden annimmt, ist es klar, daß die Gewichtsverhältnisse der beiden einfachen Körper die der Gewichte ihrer Atome sind; mit andern Worten, es sind die Verhältnisse ihrer Atomgewichte.

Die Chemiker haben noch eine andere Hypothese angenommen; allein diese steht mit den gegenwärtig bekannten Thatsachen in Widerspruch; nach derselben nämlich enthalten die einfachen Gase bei gleichem Volum und unter denselben Umständen des Drucks und der Temperatur eine gleiche Zahl der Atome. Wenn z. B. 1 Volum Sauerstoff sich mit 2 Volumen Wasserstoff verbindet, so rührt dies davon her, daß 1 Atom Sauerstoff sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser vereinigt, welches nach der atomistischen Theorie nothwendiger Weise die Formel H^2O haben muß; 2 Volumen Stickstoff verbinden sich mit 1, 2, 3, 4, 5 .. Volumen Sauerstoff; man sagt hier,

daß 2 Atome Stickstoff sich mit 1, 2, 3, 4, 5 .. Sauerstoff zu Verbindungen vereinigen, denen die Formeln N^2O, N^2O^2, N^2O^3, N^2O^4 und N^2O^5 zukommen. 1 Volum Chlor verbindet sich mit 1 Volum Wasserstoff und bildet Chlorwasserstoffsäure; allein um den Zahlenverhältnissen der Aequivalente zu entsprechen, müßte man sagen, daß 2 Volumen Chlor sich mit 2 Volumen Wasserstoff verbinden, oder daß 2 Atome Chlor sich mit 2 Atomen Wasserstoff zur Bildung von 1 Atom Chlorwasserstoffsäure H^2Cl^2 vereinigen. Ebenso würde man sagen, daß 2 Volumen Stickstoff sich mit 6 Volumen Wasserstoff verbinden, oder daß 2 Atome Stickstoff sich mit 6 Atomen Wasserstoff zur Bildung von 1 Atom Ammoniak N^2H^6 vereinigen.

Für die Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff müßte man, wenn man treu an der Hypothese fest halten wollte, nach welcher die einfachen Gase bei gleichem Volum dieselbe Zahl der Atome enthalten, sagen, daß 1 Volum Schwefeldampf sich mit 6 Volumen Wasserstoff und 6 Volumen Sauerstoff verbindet, um Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zu bilden, oder daß 1 Atom Schwefel sich mit 6 Atomen Wasserstoff zur Bildung dieser Verbindungen vereinigt, deren Formeln man dann SH^6 und SO^6 schreiben muß, allein die Chemiker, welche der atomistischen Theorie anhängen, haben sich nicht zur Annahme dieser letzteren Formeln entschließen können, da sie nicht den Gesetzen des Isomorphismus entsprechen, und entsagen in diesen Fällen lieber einer ihrer Grundhypothesen, denn sie schreiben die Formeln H^2S und SO^2.

§. **723.** Als Hauptresultat des vorigen ergibt sich, daß die atomistische Theorie auf selbstgewählten Hypothesen ruht; sie umfaßt nicht genau Alles das, was sie der Theorie der Aequivalente entlehnt, ohne vor letzterer Vortheile voraus zu haben. Um dieselbe zugleich mit den chemischen Aequivalenten und den Gesetzen des Isomorphismus in Einklang zu bringen, müßte man auf diejenigen Principien Verzicht leisten, auf welche sie sich ursprünglich gründet und für die Atomgewichte die von uns (§. 721) erklärten thermischen Proportionalzahlen annehmen. Wir haben im vorliegenden Werke den Begriff der chemischen Aequivalente festgehalten, da sich letztere gegenwärtig der allgemeinsten Annahme erfreuen und sie der directe Aus-

druck von Thatsachen sind. Allein bei Annahme der thermischen Proportionalzahlen würde man den Vortheil haben, nicht blos den durch die Analyse gefundenen numerischen Verhältnissen zu entsprechen, ohne irgend eine Hypothese anzunehmen, sondern auch diejenigen Verbindungen durch ähnliche Formeln ausdrücken, welchen die Gesetze des Isomorphismus ähnliche chemische Constitution zuschreiben.

Inhalts-Verzeichniß.

Druck von Moritz Katz (Gebrüder Katz) in Dessau.